

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-021546

(43)Date of publication of application : 26.01.1999

(51)Int.Cl.

C09K 3/14

C09K 13/06

H01L 21/304

(21)Application number : 09-338809

(71)Applicant : CABOT CORP

(22)Date of filing : 09.12.1997

(72)Inventor : KAUFMAN VLASTA BRUSIC  
KISTLER RODNEY C  
WANG SHUMIN

(30)Priority

Priority number : 96 763705 Priority date : 09.12.1996 Priority country : US

97 891649 11.07.1997 US

97 944036 29.09.1997 US

## (54) CHEMICAL/MECHANICAL POLISHING SLURRY USEFUL FOR COPPER SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polishing slurry having low selectivity in polishing insulation materials and improved in selectivity in polishing copper and copper- containing metal layers by mixing a urea with a metal oxide abrasive.

SOLUTION: 2.0-24.0 wt.% urea, 1.0-15.0 wt.% metal oxide abrasive having a size distribution of below 1.0  $\mu\text{m}$ , a mean agglomerate diameter of below 0.4  $\mu\text{m}$ , a primary particle diameter of below 0.400  $\mu\text{m}$  and a surface area of 10-250  $\text{m}^2/\text{g}$  and optionally 0.01-10 wt.% film forming agent such as imidazole or benzotriazole, 0.5-5.0 wt.% complexing agent selected from among citric acid, lactic acid, tartaric acid, succinic acid, acetic acid, oxalic acid, an amino acid (salt) and an aminosulfuric acid (salt), an additive such as sulfuric acid, phosphoric acid, nitric acid or HF acid and 0.001-0.2 wt.% surfactant are dispersed or dissolved in deionized water to obtain a chemical mechanical polishing slurry having a pH of 2-12. This slurry is applied to a substrate, the substrate is brought into contact with a pad, and the pad is moved to remove part of the metal layer from the substrate to thereby polish the substrate.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-21546

(43)公開日 平成11年(1999) 1月26日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D
			5 5 0 M
			5 5 0 Z
13/06	1 0 1	13/06	1 0 1
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D

審査請求 未請求 請求項の数47 OL 外国語出願 (全 47 頁)

(21)出願番号 特願平9-338809

(22)出願日 平成9年(1997)12月9日

(31)優先権主張番号 08/763705

(32)優先日 1996年12月9日

(33)優先権主張国 米国 (US)

(31)優先権主張番号 08/891649

(32)優先日 1997年7月11日

(33)優先権主張国 米国 (US)

(31)優先権主張番号 08/944036

(32)優先日 1997年9月29日

(33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 391010758

キャボット コーポレイション

CABOT CORPORATION

アメリカ合衆国, マサチューセッツ

02109-1806, ボストン, ステイト スト

リート 75

(72)発明者 プラスタ ブラシック カーフマン

アメリカ合衆国, イリノイ 60134, ジェ

ヌーバ, イーストン アベニュー 721

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

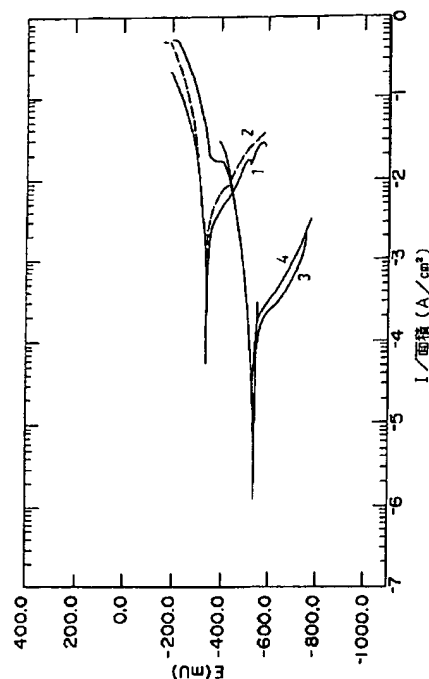
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 銅系基板に有用な化学的・機械的研磨用スラリー

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 層又は膜の1つが銅又は銅含有合金を含む多層の金属層と薄膜を研磨するのに適した化学的・機械的研磨用スラリーの提供。

【解決手段】 膜生成剤、酸化剤（例えば尿素-過酸化水素）、錯生成剤（例えばシュウ酸アンモニウムや酒石酸）、研磨材、及び随意の界面活性剤を含む化学的・機械的研磨用スラリー。また、本化学的・機械的研磨用スラリー組成物を使用し、銅合金、チタン、窒化チタンを含む層を基材から除去する方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 尿素、及び少なくとも 1 種の金属酸化物研磨材を含んでなる化学的・機械的研磨用スラリーの前駆体組成物。

【請求項 2】 膜生成剤をさらに含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】 錯生成剤をさらに含む請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】 約 2.0 重量％～約 24.0 重量％の尿素と約 1.0～約 15.0 重量％のアルミナ研磨材を含む請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5】 約 0.5～約 3.0 重量％のシュウ酸アンモニウム、約 0.01～約 0.2 重量％のベンゾトリアゾール、及び約 0.001～約 0.1 重量％の界面活性剤をさらに含む請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】 約 0.5～約 5.0 重量％の酒石酸と約 0.1～約 0.2 重量％のベンゾトリアゾールをさらに含む請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 7】 約 5～約 8 の pH を有する請求項 1～4 及び 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 8】 約 0.001～約 0.1 重量％の界面活性剤をさらに含む請求項 1～4、6 及び 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 9】 研磨材、少なくとも 1 種の酸化剤、錯生成剤、及び膜生成剤を含んでなる化学的・機械的研磨用スラリー組成物。

【請求項 10】 研磨材、尿素-過酸化水素、錯生成剤、及び膜生成剤を含んでなる化学的・機械的研磨用スラリー組成物。

【請求項 11】 錯生成剤が、クエン酸、乳酸、酒石酸、コハク酸、シュウ酸、アミノ酸、及びこれらの塩の化合物群から選択された請求項 3～10 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 12】 錯生成剤がシュウ酸アンモニウムである請求項 3～11 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 13】 シュウ酸アンモニウムが 0.5～約 3.0 重量％の量で存在する請求項 12 に記載の組成物。

【請求項 14】 研磨材、尿素-過酸化水素、酒石酸、及び膜生成剤を含んでなる化学的・機械的研磨用スラリー組成物。

【請求項 15】 酒石酸が約 0.5～約 5.0 重量％の量で存在する請求項 14 に記載の組成物。

【請求項 16】 膜生成剤がベンゾトリアゾールである請求項 2～15 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 17】 ベンゾトリアゾールが約 0.01～約 0.1 重量％の量で存在する請求項 16 に記載の組成物。

【請求項 18】 酸化剤が、還元してヒドロキシル基を生成する化合物である請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 19】 酸化剤が、過酸化水素、尿素-過酸化水素、及びこれらの組み合わせからなる群より選択された請求項 9 又は 18 に記載の組成物。

【請求項 20】 酸化剤が、約 0.3～約 12 重量％の量で存在する過酸化水素又は尿素-過酸化水素である請求項 9～19 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 21】 研磨材が少なくとも 1 種の金属酸化物である請求項 9～20 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 22】 金属酸化物研磨材が、アルミナ、セリア、ゲルマニア、シリカ、チタニア、ジルコニア、及びこれらの混合物からなる群より選択された請求項 1～21 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 23】 研磨材が金属酸化物の水分散系である請求項 1～22 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 24】 金属酸化物研磨材が、約 1.0  $\mu\text{m}$  未満のサイズ分布と約 0.4  $\mu\text{m}$  未満の平均凝集体直径を有する金属酸化物の凝集体からなる請求項 1～23 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 25】 金属酸化物研磨材が、0.400  $\mu\text{m}$  未満の一次粒子径と約 10  $\text{m}^2/\text{g}$ ～約 250  $\text{m}^2/\text{g}$  の表面積を有する分離した個々の金属酸化物の球状物からなる請求項 1～23 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 26】 研磨材が約 5  $\text{m}^2/\text{g}$ ～約 430  $\text{m}^2/\text{g}$  の表面積を有する請求項 1～25 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 27】 研磨材が約 30  $\text{m}^2/\text{g}$ ～約 170  $\text{m}^2/\text{g}$  の表面積を有する請求項 26 に記載の組成物。

【請求項 28】 研磨材が、沈降研磨材又はヒュームド研磨材からなる群より選択された請求項 1～27 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 29】 組成物が約 2～約 12 の pH を有する請求項 1～28 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 30】 組成物が約 4～約 9 の pH を有する請求項 29 に記載の組成物。

【請求項 31】 組成物が約 5～約 8 の pH を有する請求項 30 に記載の組成物。

【請求項 32】 ①研磨材、②過酸化水素、尿素-過酸化水素、及びこれらの混合物からなる群より選択された酸化剤、③シュウ酸アンモニウム、及び④ベンゾトリアゾール、を含んでなる化学的・機械的研磨用スラリー組成物。

【請求項 33】 ①約 1.0～約 15.0 重量％の金属酸化剤研磨材、②約 0.3～約 12.0 重量％の過酸化水素又は尿素-過酸化水素、③約 0.5～約 3.0 重量％のシュウ酸アンモニウム、及び④ベンゾトリアゾール、を含む請求項 32 に記載の組成物。

【請求項 34】 ベンゾトリアゾールが約 0.01～約 0.2 重量％の量で存在する請求項 32 又は 33 に記載の組成物。

【請求項 35】 研磨材がアルミナである請求項 32～

34のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項36】 ①研磨材、②尿素-過酸化水素、③約0.5～約3.0重量%のシュウ酸アンモニウム、及び④約0.01～約0.2重量%のベンゾトリアゾール、を含んでなる化学的・機械的研磨用スラリー組成物。

【請求項37】 約1.0～約15.0重量%のアルミナ研磨材と約0.3～約12.0重量%の尿素-過酸化水素を含む請求項36に記載の組成物。

【請求項38】 ①約1.0～約15.0重量%のアルミナ研磨材、②約0.3～約12.0重量%の尿素-過酸化水素、③約0.5～約3.0重量%の酒石酸、及び④約0.01～約0.2重量%のベンゾトリアゾールを含み、約4.0～約9.0のpHを有する化学的・機械的研磨用スラリー組成物。

【請求項39】 少なくとも1種の界面活性剤をさらに含む請求項1～4、6、7、及び9～38のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項40】 (a) 請求項1～8及び21～28のいずれか1項に記載の組成物に脱イオン水を混合し、化学的・機械的研磨用スラリーの前駆体組成物を作成し、(b) 工程(a)の前駆体組成物に過酸化水素を混合し、化学的・機械的研磨用スラリー組成物を作成し、(c) 工程(b)の化学的・機械的研磨用スラリー組成物を基材に施し、(d) パッドを基材に接触させ、基材に対してパッドを動かすことによって基材から金属層の少なくとも一部を除去する、各工程を含む、少なくとも1種の金属層を有する基材の研磨方法。

【請求項41】 工程(b)の過酸化水素が、工程(a)の前駆体組成物と、1モルの過酸化水素あたり約0.75モルの尿素から約1モルの過酸化水素あたり約2モルの尿素までの比で混合される請求項40に記載の方法。

【請求項42】 (a) 請求項9～39のいずれか1項に記載の化学的・機械的研磨用スラリー組成物を基材に施し、(b)パッドを基材に接触させ、基材に対してパッドを動かすことによって基材から金属層の少なくとも一部を除去する、各工程を含む基材の研磨方法。

【請求項43】 基材が銅合金含有層を備える請求項40～42のいずれか1項に記載の方法。

【請求項44】 基材がチタン層と窒化チタン層をさらに備え、チタンと窒化チタンの層の少なくとも一部が除去される請求項40～43のいずれか1項に記載の方法。

【請求項45】 パッドが基材に接触して配置される前に、化学的・機械的研磨用スラリー組成物がパッドに施される請求項40～44のいずれか1項に記載の方法。

【請求項46】 (a) 請求項1～8及び21～28のいずれか1項に記載の組成物を入れた第1容器、(b) 過酸化水素を入れた第2容器、を備えた化学的・機械的研磨用組成物の多数パッケージ系。

【請求項47】 (a) 膜生成剤と錯生成剤を入れた第1

容器、(b) 酸化剤を入れた第2容器、及び(c) 第1容器、第2容器、及び第3容器からなる群より選択された容器に入れた研磨材、を含んでなる化学的・機械的研磨用組成物の多数パッケージ系。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、錯生成剤、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種の研磨材、及び膜生成剤を含む化学的・機械的研磨用スラリーに関する。本発明は、化学的・機械的研磨用スラリーは、半導体の製造に付随する金属層と薄膜の研磨に有用である。より詳しくは、本発明は、層又は膜の1つが銅又は銅含有合金を含む多層の金属層と薄膜を研磨するのに特に適する化学的・機械的研磨用スラリーに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】集積回路は、シリコン基板の中又は上に形成された数百万個の活性デバイスから形成される。最初は互いに独立した活性デバイスは相互に接続され、機能性の回路とコンポーネントを形成する。デバイスは、周知の多重レベル相互接続を使用して相互に接続される。相互接続構造は、一般に、第1のメタライゼーション層、相互接続層、第2メタライゼーションレベル、及び場合により第3以降のメタライゼーションレベルを有する。ドーピングされた又はドーピングされていない二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )のような中間レベル誘電体を使用され、シリコン基板又はウェルのいろいろなメタライゼーションレベルを電気絶縁する。いろいろな相互接続レベルの間の電気接続は、金属化ビアの使用によって行われる。本願でも参考にして取り入れられている米国特許第4789648号は、絶縁体膜中の多重金属化層と金属化ビアを調製する方法を記載している。同様な仕方でも金属接点を使用され、ウェルの中に形成された相互接続レベルとデバイスの間の電気接続を形成する。金属ビアと接点は、チタン(Ti)、窒化チタン(TiN)、タンタル(Ta)、アルミニウム-銅(Al-Cu)、アルミニウム-ケイ素(Al-Si)、銅(Cu)、タングステン(W)、及びこれらの組み合わせなどの種々の金属又は金属合金で装填されることができる。金属ビアと接点は、一般に、金属層を $\text{SiO}_2$ 基板に接着するため、窒化チタン(TiN)及び/又はチタン(Ti)のような接着層を使用する。接点レベルにおいて、接着層は、装填された金属と $\text{SiO}_2$ が反応することを防ぐための拡散バリアとして作用する。

【0003】半導体製造プロセスの1つにおいて、金属化ビア又は接点は、ブランケット金属の堆積と、それに続く化学的・機械的研磨(CMP)工程によって形成される。一般的なプロセスにおいて、ビアホールは、中間レベル誘電体(ILD)を貫いて相互接続ライン又は半導体基板までエッチングされる。次いで、一般に、中間

レベル誘電体を覆って窒化チタン及び／又はチタンのような薄い接着層が形成され、エッチングされたビアホールの中に導かれる。次いで金属膜が、接着層を覆って且つビアホールの中にブランケット堆積される。堆積は、ビアホールがブランケット堆積金属で装填されるまで続けられる。最後に、化学的・機械的研磨(CMP)によって余剰金属が除去され、金属ビアを形成する。ビアの形成及び／又は化学的・機械的研磨プロセスは、米国特許第4671851号、同4910155号、及び同4944836号に開示されている。

【0004】一般的な化学的・機械的研磨プロセスにおいて、基板は、回転する研磨パッドに直接接触して配置される。支持体は、基板の裏側に圧力を加える。研磨プロセスの際に、基板の裏側に対する下方力を維持しながら、パッドとテーブルが回転される。通常「スラリー」と称される研磨性で化学的・反応性の溶液が、研磨中にパッドに施される。スラリーは、研磨されている膜と化学反応することによって研磨プロセスを開始する。研磨プロセスは、スラリーがウェハー／パッドの境界に施されながら、基板に対するパッドの回転運動によって促進される。研磨は、絶縁体上の所望の膜が除去されるまで、この状態で継続される。スラリー組成物は、化学的・機械的研磨工程の重要な要素である。酸化剤や研磨材その他の有用な添加剤の選択によって研磨用スラリーは調整されることができ、表面の欠陥、欠損、腐食、浸蝕などを抑えながら所望の研磨速度で金属層に対する有効な研磨を行うことができる。また、研磨用スラリーは、チタンや窒化チタンなどの現状の集積回路技術に使用される他の薄膜材料に対する制御された研磨選択性を提供するように使用されることができ。

【0005】一般に、化学的・機械的研磨用スラリーは、酸化性水系媒体中に懸濁したシリカやアルミナのような研磨材を含む。例えば、Yuらの米国特許第5244523号は、予測可能な速度でタングステンを除去するのに有用であると同時に下に位置する絶縁層を殆ど除去しないアルミナ、過酸化水素、及び水酸化カリウム若しくは水酸化アンモニウムを含むスラリーを記載している。Yuらの米国特許第5209816号は、アルミニウムを研磨するのに有用な、水系媒体中に過塩素酸、過酸化水素、及び固体研磨材を含むスラリーを開示している。CadienとFellerの米国特許第5340370号は、約0.1Mのフェリシアン化カリウム、約5重量%のシリカ、及び酢酸カリウムを含むタングステンの研磨用スラリーを開示している。酢酸は、pHを約3.5に緩衝するように添加される。

【0006】Beyerらの米国特許第4789648号は、硫酸、硝酸、酢酸、及び脱イオン水と併せてアルミナ研磨材を使用するスラリー処方を開示している。米国特許第5391258号と同546606号は、シリカの除去速度を制御する水系媒体、研磨材粒子、及びア

ニオンを含む金属とシリカの複合材料の研磨用スラリーを開示している。化学的・機械的研磨用途に使用されるその他の研磨用スラリーは、Nevilleらの米国特許第5527423号、Yuらの米国特許第5354490号、Cadienらの米国特許第5340370号、Yu等の米国特許第5209816号、Medellinの米国特許第5157876号、Medellinの米国特許第5137544号、Coteらの米国特許第4956313号に開示されている。

10 【0007】従来技術において、金属表面がスラリーを用いて研磨され得る種々のメカニズムが発表されている。金属表面は、表面の膜が生成せずにスラリーを用いて研磨されることができ、その場合、研磨プロセスは、金属粒子の除去とそれらのスラリー中への溶解によって進行する。こうしたメカニズムにおいて、ウェットエッチングを遅けるため、化学的溶解速度は遅いことが必要である。ここで、好ましいメカニズムは、金属表面と、錯生成剤及び／又は膜生成層のようなスラリー中の1種以上の成分との反応により、薄い研磨可能な層が生成するメカニズムである。次いでこの薄い研磨可能な層は、

20 機械的作用により、コントロールされた仕方で除去される。機械的な研磨プロセスが停止すると、薄い不導電化した膜が表面上に残留し、ウェットエッチングプロセスをコントロールする。化学的・機械的研磨プロセスのコントロールは、このメカニズムを利用して化学的・機械的研磨用スラリーで研磨すると、はるかに容易になる。

【0008】銅の化学的・機械的研磨用スラリーを開発する検討は、刊行物に記載されている。PRIの文献「J.M. Steigerwaldら、Electrochemical Potential Measurements during the Chemical-Mechanical Polishing of Copper Thin Films, Mat. Res. Soc. Symp. 337, 133(1994)」は、アンモニウム化合物(硝酸、塩化又は水酸化アンモニウム)、硝酸、及びアルミナ研磨材の使用に注力している。膜の存在しない表面から2nm/分(電気化学的に測定して)の銅の溶解が進行すると考えている。ここで、研磨速度は、400nm/分を上回ると報告している。この相違は、機械的作用、Cu破片(次に溶液に溶解される)の生成における重要性により説明される。選択的因子は与えられていない。

40 【0009】「Q. Luoら、酸性媒体中の銅の化学的・機械的研磨、VLSI/LSI Multilevel Interconnection Conference (CMP-MIP)の第1回国際研磨学会の予講集、サンタバーバラ、1996年2月22～23日」は、抑制剤(ベンゾトリアゾール)、スラリー安定用界面活性剤(ポリエチレングリコール)、及びアルミナと組み合わせた非常に攻撃的なエッチング剤(硝酸鉄、pH1～2)を含む化学的・機械的研磨用スラリーの使用を発表している。化学反応は、腐食抑制膜、即ち、Cu-BTAの生成によって見かけ上コントロールされ、界面活性剤がその保護性を徐々に衰えさせる。酸化物に対する選択性は15：

50

1~45:1として与えられる。

【0010】セマテック研究所での化学的・機械的研磨の電気化学的な検討が、「R. Carpio ら, Initial Study On Copper CMP Slurry Chemistries, Thin Solid Films, 262(1995)」に記載されている。この文献は、妥当なスラリーの基本的特性における電気化学の利用を提案している。いくつかの別な成分に加え、過マンガン酸カリウムを酸化剤として使用している。

【0011】「H.ヒラバヤシら、グリシンと過酸化水素を含むスラリーを用いた銅の化学的・機械的研磨、VLSI /LSI Multilevel Interconnection Conference (CMP-MI) の第1回国際研磨学会の予講集、サンタバーバラ、1996年2月22~23日」と特開平8-83780号は、低い腐食速度と欠陥レベルを与えるCuの化学的・機械的研磨プロセス用のグリシン、過酸化水素、及びシリカ（ベンゾトリアゾールは含む又は含まない）の混合物を発表している。この文献は、ベンゾトリアゾールやn-ベンゾイル-n-フェニルヒドロキシルアミンのような化学物質を含む化学的・機械的研磨用スラリーが、銅の上に保護膜を形成すると記載している。除去速度は、スラリー成分の濃度によって変化する。120nm/分の最適化された速度、30nm/分のTiN速度、及び幅15μmの構造を渡して200nmの中底そりが記載されている。

【0012】いくつかの関連的な銅系化学物質が上記刊行物に記載されているが、それらはいずれも、化学的・機械的研磨用スラリーの重要な要件、即ち、200nm/分を上回る金属除去速度、5未満の金属ライナーに対する速度選択性、50を上回る誘電性酸化物層に対する選択性、及び10%未満の全体的欠陥深さの全てを上手く解決するプロセスを提供していない。

【0013】化学的・機械的研磨プロセスにおいて、膜形成メカニズムの使用が望まれているにもかかわらず、生成する膜の層の厚さをコントロール可能な化学的・機械的研磨用スラリーを使用することの問題、及び生成した膜が研磨可能なことを保証する問題が、依然として存在する。これらの問題は、許容できない低い研磨速度や劣った研磨結果をもたらす化学的・機械的研磨用スラリーに帰結する。このように、基材表面上に、より詳しくは、銅合金を含有する基材の表面上に除去可能な薄い研磨できる層を形成させ得る化学的・機械的研磨用スラリーに対してニーズが存在している。望ましい化学的・機械的研磨用スラリーは、良好な薄膜研磨選択性を示すと同時に、最少限の中底そりと低い欠陥で研磨された基材を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、満足できる速度で金属含有基材を研磨可能な化学的・機械的研磨用スラリーに関する。また、本化学的・機械的研磨用スラリーは、低い絶縁材の研磨選択性を有し、且つ銅・銅含有

金属層に対して高い研磨選択性を示す。

【0015】さらに、本発明は、金属層のとりわけ集積回路の銅又は銅合金含有層を研磨するために、単一の化学的・機械的研磨用スラリーを使用する方法に関する。また、本発明は、安定性で効果的な酸化剤として尿素-過酸化水素(urea hydrogen peroxide)を含む化学的・機械的研磨用スラリーに関する。1つの態様において、本発明は化学的・機械的研磨用スラリーである。本化学的・機械的研磨用スラリーは、研磨材、酸化剤、錯生成剤、及び膜生成剤を含む。1つの好ましい態様において、本化学的・機械的研磨用スラリーは、約1.0~約15.0重量%のアルミナ研磨材、約0.3~約12.0重量%の過酸化水素、約0.5~約3.0重量%のシュウ酸アンモニウム又は酒石酸、及び約0.01~0.2重量%のベンゾトリアゾールを含む。もう1つの好ましい態様において、本化学的・機械的研磨用スラリーは、1.0~約15.0重量%のアルミナ研磨材、約1.0~12.0重量%の尿素-過酸化水素、0.5~約3.0重量%のシュウ酸アンモニウム又は酒石酸、及び約0.01~0.2重量%のベンゾトリアゾールを含む。いずれの化学的・機械的研磨用スラリーの態様も、脱イオン水を共通に含む。

【0016】もう1つの態様において、本発明は、少なくとも1つの金属層を含む基材を研磨する方法である。本方法は、まず、約1.0~約15.0重量%の研磨材、約0.3~12.0重量%の過酸化水素と好ましくは尿素-過酸化水素、約0.5~約3.0重量%の少なくとも1種の錯生成剤、約0.01~約0.2重量%の少なくとも1種の膜生成剤、及び脱イオン水を混合し、化学的・機械的研磨用スラリーを得る。次いで本化学的・機械的研磨用スラリーが基材に施される。最後に、パッドを基材に接触させ、基材に対してパッドを動かすことにより、金属層の少なくとも一部が基材から除去される。

【0017】さらにもう1つの態様において、本発明は、尿素と少なくとも1種の金属酸化物研磨材を含む化学的・機械的研磨用スラリー前駆体である。本化学的・機械的研磨用スラリー前駆体は、使用前に約0.75:1~約2:1の尿素:過酸化水素のモル比で過酸化水素と混合されて、本化学的・機械的研磨用スラリーを提供する。

【0018】本発明は、研磨材、少なくとも1種の酸化剤、錯生成剤、及び膜生成剤を含む化学的・機械的研磨用スラリーに関する。本化学的・機械的研磨用スラリーは、集積回路、薄膜、多重レベル半導体、及びウェハーを含む群から選択された基材に備わる金属のとりわけ銅と銅合金を含む金属層を研磨するのに有用である。本発明のいろいろな好ましい態様を詳しく説明する前に、本願で使用する用語のいくつかを定義する。化学的・機械的研磨用スラリー(CMPスラリー)は、酸化剤、研磨

材、錯生成剤、膜生成剤、及びその他の随意的成分を含む本発明の有用な生産品である。化学的・機械的研磨用スラリーは、限定されるものではないが、半導体の薄膜、集積回路の薄膜、その他の化学的・機械的研磨プロセスが有用な膜や表面などの多重レベルメタライゼーションを研磨するのに有用である。用語「銅」と「銅含有合金」は、当業者が理解できる範囲内でどちらでも使用され、限定されるものではないが、純粋な銅、銅アルミニウム合金、Ti/TiN/Cu、Ta/TaN/Cu多層基材などが挙げられる。

【0019】本発明の化学的・機械的研磨用スラリーは少なくとも1種の酸化剤を含む。酸化剤は、基材の1種以上の金属層をその対応する酸化物、水酸化物、又はイオンに酸化させるのに役立つ。例えば、本発明において、酸化剤は金属層をその対応する酸化物又は水酸化物に、例えば、チタンを酸化チタン、タングステンを酸化タングステン、銅を酸化銅、アルミニウムを酸化アルミニウムに酸化させるのに使用される。酸化剤は、化学的・機械的研磨用スラリーに混和された場合、チタン、窒化チタン、タンタル、銅、タングステン、アルミニウム、アルミニウム合金の例えばアルミニウム/銅合金、及びこれらの種々の混合物や組み合わせなどの金属や金属ベース成分を研磨し、その金属を機械的に研磨して各酸化物層を除去するのに有用である。

【0020】本発明の化学的・機械的研磨用スラリーに使用される酸化剤は、還元されるとヒドロキシル基を生成する化合物から選択されることができる。このような酸化剤は、金属層や金属含有基材層のとりわけ銅合金層に対して良好な研磨選択性を示す。還元されるとヒドロキシル基を生成する金属酸化性化合物の例には、限定されるものではないが、過酢酸、尿素-過酸化水素、過酸化尿素、過酸化水素、及びこれらの混合物が挙げられ、過酸化水素と尿素-過酸化水素が好ましい酸化剤である。酸化剤は、本発明の化学的・機械的研磨用スラリー中に約0.3〜約3.0重量%の量で存在することができる。酸化剤は、本発明の化学的・機械的研磨用スラリー中に約0.3〜約17.0重量%の量で存在することが好ましく、最も好ましくは約1.0〜約12.0重量%である。

【0021】好ましい酸化剤は尿素-過酸化水素である。尿素-過酸化水素は34.5重量%の過酸化水素と65.5重量%の尿素であるため、上記の望ましい酸化剤含有量を得るには、本発明の化学的・機械的研磨用スラリーに多めの重量の尿素-過酸化水素が含まれる必要がある。例えば、1.0〜12.0重量%の酸化剤は3倍多い又は3.0〜36.0重量%の尿素-過酸化水素に対応する。

【0022】尿素-過酸化水素を含む化学的・機械的研磨用スラリーは、尿素過酸化物に水を混ぜる、尿素と過酸化水素を水溶液中として約0.75〜1〜約2:1

のモル比で混合し、尿素-過酸化水素の酸化剤を得る、などの多くの方法によって調製されることができる。また、本発明の化学的・機械的研磨用スラリーは膜生成剤を含む。膜生成剤は、金属酸化物の不動態層と金属層表面上の溶解抑制層の生成を促進することができる任意の化合物又は混合された化合物でよい。基材の表面層の不動態化は、基材表面の湿り浸蝕を防ぐのに重要である。有用な膜生成剤には、例えば、環状化合物のイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、及びそれらの誘導体のヒドロキシ、アミノ、イミノ、カルボキシ、メルカプト、ニトロ、及びアルキルの各置換基、及び尿素、チオユリアその他を有する誘導体がある。好ましい膜生成剤はベンゾトリアゾール(BTA)である。膜生成剤は、本発明の化学的・機械的研磨用スラリーの中に、迅速で殆ど瞬間的に基材表面上に不動態層と溶解抑制層を生成させることができる量で存在すべきである。膜生成剤は、本発明の化学的・機械的研磨用スラリー中に、約0.01重量%〜1.0重量%の量で存在すべきである。好ましくは、膜生成剤は、本発明の化学的・機械的研磨用スラリー中に約0.01〜約0.2重量%の量で存在する。

【0023】不動態層が基材表面上に生成すると、本発明の化学的・機械的研磨用スラリーの研磨材成分によって基材表面から金属酸化物を研磨するため、不動態層を攪乱できることが重要になる。不動態層を攪乱するのに有用な化合物の1つの部類は錯生成剤である。有用な錯生成剤には、限定されるものではないが、クエン酸、乳酸、酒石酸、コハク酸、酢酸、シュウ酸、及びその他の酸、及びアミノ酸、アミノ硫酸、及びそれらの塩が挙げられる。好ましい錯生成剤はシュウ酸アンモニウムである。もう1つの好ましい錯生成剤は酒石酸である。

【0024】錯生成剤は、本発明の化学的・機械的研磨用スラリーにおいて、少なくとも2つの有用な役割をする。錯生成剤は、研磨工程の際と特に研磨工程が完了した後に不動態層の破壊やその生成の抑制をすることなく、機械的研磨工程の際に不動態層を攪乱する。第2に、錯生成剤は、下部に存在する未酸化金属とではなくて酸化金属と錯体を形成し、それによって、酸化層の深さを制限すると考えられる。錯生成剤は、本発明の化学的・機械的研磨用スラリー中に、約0.5〜約5.0重量%、好ましくは約0.5〜約3.0重量%の量で存在することができる。

【0025】別なよく知られた研磨スラリー用の添加剤も、本発明の化学的・機械的研磨用スラリーの中に含まれることができる。所望による添加剤の1つの部類は、チタンやタンタルのようなウェハー中のバリヤ層の研磨速度をさらに改良又は促進するために研磨用スラリーに添加され得る無機酸及び/又はその塩である。有用な無機物添加剤には、硫酸、リン酸、硝酸、HF酸、フッ化アンモニウム、アンモニウム塩、カリウム塩、ナト



リウム塩、又はスルフェート、ホスフェート、及びフルオリドのその他のカチオン塩が挙げられる。

【0026】本発明の化学的・機械的研磨用スラリー中のベンゾトリアゾール又は他の膜生成剤は、スラリー中の研磨材の均一な分散を不安定にさせることがある。沈降、凝集、分解に対する本発明の化学的・機械的研磨用スラリーの安定化を促進させるため、界面活性剤、安定剤、分散剤のような種々の所望による化学的・機械的研磨用スラリー添加剤を使用することができる。界面活性剤が化学的・機械的研磨用スラリーに添加される場合、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、又は両性系でよく、2種以上の界面活性剤の組み合わせが採用されることもできる。また、界面活性剤の添加は、ウェハのウェハ内部不均一性(WIWNU)を抑え、それによってウェハの表面を改良し、ウェハ欠陥を減らすのに有用であり得ることが見出されている。

【0027】一般に、本発明において使用され得る界面活性剤のような添加剤の量は、スラリーの効果的な安定性を得るのに十分とすべきであり、一般に、選択される特定の界面活性剤と金属酸化物研磨材の表面の性質によって異なるであろう。例えば、選択された界面活性剤が不十分な量で使用されると、化学的・機械的研磨用スラリーの安定化に対して殆ど又は全く効果がないであろう。他方で、化学的・機械的研磨用スラリー中の過剰な量の界面活性剤は、スラリーの不都合な発泡及び／又は凝集をもたらすことがある。このため、界面活性剤のような安定化剤は、一般に、本発明のスラリー中に約0.001~0.2重量%、好ましくは約0.001~約0.1重量%の量で存在すべきである。また、添加剤は、スラリーに直接添加されてもよく、あるいは、公知技術を用いて金属酸化物研磨材の表面に処理されてもよい。いずれの場合でも、添加剤の量は、本研磨用スラリー中で所望濃度となるように調節される。好ましい界面活性剤には、ドデシル硫酸ナトリウム塩、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸アンモニウム塩、及びこれらの混合物がある。有用な界面活性剤の例には、TRITON(商標)DF-16(ユニオンカーバイド社製)とSURFYNOL(商標)(エアープロダクツアンドケミカルズ社製)が挙げられる。

【0028】本発明の化学的・機械的研磨用スラリーは研磨材を含む。この研磨材は一般に金属酸化物の研磨材である。金属酸化物研磨材は、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、シリカ、セリア、及びこれらの混合物を含む群から選択されることができる。本発明の化学的・機械的研磨用スラリーは、好ましくは、約1.0~約15.0重量%又はそれ以上の研磨材を含む。ここで、より好ましくは、本発明の化学的・機械的研磨用スラリーは約3.0~約6.0重量%の研磨材を含む。

【0029】金属酸化物の研磨材は、当業者に公知の任意の技術によって製造されることができる。金属酸化物

の研磨材は、ゾルゲル法、熱水法、又はプラズマ法、あるいはビュームド又は沈殿金属酸化物を製造する方法などの任意の高温プロセスを用いて製造することができる。好ましくは、金属酸化物はビュームド又は沈殿研磨材であり、より好ましくは、ヒュームドシリカやヒュームドアルミナのようなヒュームド研磨材である。例えば、ヒュームド金属酸化物の製造は、水素と酸素の火炎中で適切な原料蒸気(例えば、アルミナ研磨材については塩化アルミニウム)の熱分解を伴う周知プロセスである。ほぼ球形の溶融粒子が燃焼プロセスで形成され、その直径はプロセスパラメーターによって変化させ得る。これらのアルミナその他の酸化物の溶融した球形粒子(一般に、一次粒子と称される)は、衝突によって接触点で互いに融合し、枝のある3次元の鎖状凝集体を生成する。この凝集体を破壊するのに必要な力はかなりのものである。冷却と回収の際に、凝集体はさらに衝突し、ある種の機械的絡み合いを生じ、アグロメレート(凝集物)の生成をもたらす。アグロメレートは、ファンデルワールス力によって相互に弱い結合で支持されたものと考えられ、可逆であることができ、即ち、適当な媒体の中で適切に分散させることによってバラバラになることができる。

【0030】沈殿研磨材は、通常の技術を用いて製造されることができ、例えば、高濃度の塩、酸その他の凝固剤の作用下で、水系媒体から所望の粒子を凝固させることによって生成される。粒子は、当業者に公知の常套技術によって、濾過、洗浄、乾燥され、反応生成物のその他の残留物から分離される。適切な金属酸化物は、通常BET法と称される「S. Brunauer, P.H. Emmet, and I. Teller, J. Am. Chemical Society, 60 巻, 309 頁, 1938年」の方法で測定して約5 m<sup>2</sup> /g~約430 m<sup>2</sup> /g、好ましくは約30 m<sup>2</sup> /g~約170 m<sup>2</sup> /g表面積を有する。IC工業の厳しい純度の要請のため、適切な金属酸化物は高純度である必要がある。高純度とは、原材料の不純物のような出発源と微量のプロセス上の不純物の全不純物含有率が、一般に1%未満、好ましくは0.01%(100ppm)未満であることを意味する。

【0031】本発明の分散系に有用な金属酸化物研磨材は、金属酸化物の凝集体又は個々の単一の球状粒子からなることができる。用語「粒子」は、本願では、複数の一次粒子の凝集体と単一粒子の双方を指称するために使用される。金属酸化物の研磨材は、約1.0 μm未満のサイズ分布、約0.4 μm未満の平均凝集体直径、及び研磨材凝集体自身のファンデルワールス力に反発して打ち勝つに足る力を有する金属酸化物凝集体からなることが好ましい。このような金属酸化物研磨材は、研磨の際に引っ掻き傷、小孔、ディボットその他の表面不完全性を抑制する又は発生させないのに有効であることが見出されている。本発明における凝集体サイズ分布は、透過型電子顕微鏡(TEM)のような公知技術を用いて測定

することができる。「平均凝集体直径」とは、TEM像の解析を使用した、即ち、凝集体の横断面積による平均相当球直径を意味する。「力」とは、金属酸化物粒子の表面電位又は水和力が、粒子間のファンデルワールス引力に反発して打ち勝つに十分である必要があることを意味する。

【0032】もう1つの好ましい態様において、金属酸化物研磨材は、 $0.4\ \mu\text{m}$  ( $400\text{nm}$ ) 未満の一次粒子直径と約 $10\text{m}^2/\text{g}$ 〜約 $250\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する分離した個々の金属酸化物の球状粒子からなることができる。好ましくは、金属酸化物研磨材は、金属酸化物の濃い水分散系として研磨用スラリーの水系媒体中に混和され、この金属酸化物研磨材の水分散系は、一般に、約3%〜約45%の固形分、好ましくは10%〜20%の固形分である。金属酸化物の水分散系は、例えば、脱イオン水のような適切な媒体に金属酸化物研磨材をゆっくり添加してコロイド状分散系を作成するといった、通常の技術によって得ることができる。この分散系は、一般に、当業者に公知の高剪断混合にそれを供することによって仕上げられる。スラリーのpHは、コロイドの安定性を最大限にするため、下記に示すように等電点から遠ざけて調節されることができる。

【0033】化学的・機械的研磨プロセスのコントロールを容易にするため、本発明の化学的・機械的研磨用スラリーのpHは約2.0〜約12.0、好ましくは約4.0〜約9.0、最も好ましくは約5.0〜約8.0に維持することが好ましい。本発明の化学的・機械的研磨用スラリーのpHが例えば2未満のように低過ぎると、スラリーを取り扱う問題や基板の研磨品質の問題が生じる。シュウ酸アンモニウムが錯生成剤である場合、本化学的・機械的研磨用前駆体又はスラリーは、一般に約7.5のpHを有し、pHの調節が必要ないことがある。ここで、酒石酸が錯生成剤として選択された場合、本化学的・機械的研磨用前駆体又はスラリーは一般に約2.0のpHを有し、pH調節が望ましい。

【0034】本発明の化学的・機械的研磨用スラリーのpHは、公知の任意の酸、塩基、アミンを用いて調節可能である。ここで、本発明の化学的・機械的研磨用スラリーに不都合な金属成分を導入することを避けるため、金属イオンを含まない水酸化アンモニウムやアミン、又は硝酸、リン酸、硫酸、有機酸のような酸又は塩基を使用することが好ましい。

【0035】本発明の化学的・機械的研磨用スラリーは、任意のタイプの金属層を研磨するのに使用されることができるが、銅、チタン、窒化チタン、及び窒化タンタルに対して高い研磨速度と、タンタルに対して満足できる研磨速度を有することが見出されている。また、本化学的・機械的研磨用スラリーは、誘電性絶縁層に対しては望ましい低い研磨速度を示す。

【0036】本発明の化学的・機械的研磨用スラリー

は、当業者に公知の常套技術を用いて製造されることができる。一般に、酸化剤、有機酸、及びその他の所望の添加剤の例えば界面活性剤が、所定の濃度で脱イオン水や蒸留水のような水系媒体に添加され、それらの成分が媒体中に完全に溶解するまで低剪断条件下で混合される。ヒュームドアルミナのような金属酸化物研磨材の水分散系がその媒体に添加され、最終的研磨用スラリー中で所望の研磨材充填レベルまで希釈される。

【0037】本発明の化学的・機械的研磨用スラリーはワンパッケージ系として供給されることができる(適切な水系媒体中の酸化剤、研磨材、膜生成剤、不動態化剤)。ここで、起こり得る化学的・機械的研磨用スラリーの品質低下を防ぐため、第1パッケージが膜生成剤と随意的添加剤を含み、第2パッケージが水系研磨材分散系と酸化剤を含む、少なくとも2つのパッケージ系が使用されることが好ましい。残りの成分の錯生成剤は、第1容器、第2容器、又は第3容器のいずれかに入れられることができる。本発明の化学的・機械的研磨用スラリーの成分のその他の2つの容器の組み合わせは当業者の知識の範囲内にある。

【0038】尿素-過酸化水素を含む本発明の化学的・機械的研磨用スラリーは、尿素及びその他の任意の有用なスラリー成分を含むスラリー前駆体に過酸化水素を添加し、尿素-過酸化水素を含む化学的・機械的研磨用スラリーを得ることによって処方され得ることが見出されている。尿素を含むスラリー前駆体から本発明の化学的・機械的研磨用スラリーを処方することは、過酸化水素を含有するスラリーに伴う安定性、搬送、安全性の問題を解消する。このことは、尿素を含有する化学的・機械的研磨用スラリー前駆体が調製されて使用される場所まで搬送され、その場所で調達できる過酸化水素と混合され、尿素-過酸化水素を含む化学的・機械的研磨用スラリーを得ることにより達成される。

【0039】本発明の好ましいスラリー前駆体は、尿素と少なくとも1種の金属酸化物研磨材の乾燥又は水系混合物である。少なくとも1種の錯生成剤、少なくとも1種の膜生成剤、及び本化学的・機械的研磨用スラリーに有用な界面活性剤などのその他の任意の添加剤を含む尿素含有スラリーの仲に付加的な成分を含めることもできる。

【0040】本発明の殆どの好ましいスラリー前駆体は、約2.0〜約24.0重量%の尿素、ヒュームドアルミナ、錯生成剤(シュウ酸アンモニウム、酒石酸、又はこれらの混合物から選択、好ましくは酒石酸)、ベンゾトリアゾール、及び上記の量の界面活性剤の水分散系を含んでなる。スラリー前駆体又はその混合物は、約4.0〜約9.0のpHを有することが好ましい。

【0041】多数パッケージの化学的・機械的研磨用スラリー系は、ウェハの目的とする金属層について使用するのに適切な任意の標準的な研磨装置とともに使用さ

れることができる。多数パッケージ系は、2つ以上の容器の中に、適切な水系又はドライ状の形態の中に1種以上の化学的・機械的研磨用スラリー成分を含む。多数パッケージ系は、基材にスラリーを施す前又はその時に別な容器から所望の量の成分を混合し、上記の量の、少なくとも1種の酸化剤、膜生成剤、錯生成剤、少なくとも1種の研磨材を含む化学的・機械的研磨用スラリーを調製することにより使用される。好ましいパッケージ系は、アルミナ、尿素、錯生成剤（シュウ酸アンモニウム、酒石酸、又はこれらの混合物から選択される）、ベンゾチアゾール、及び界面活性剤を含んで約4.0～約9.0のpHの化学的・機械的研磨用スラリー前駆体を入れた第1容器、及び過酸化水素を入れた第2容器を含んでなる。研磨する場所で既定量の化学的・機械的研磨用スラリーと所定量の過酸化水素が研磨時に混合され、本発明の化学的・機械的研磨用スラリーを得ることができる。

【0042】本発明の化学的・機械的研磨用スラリーは、二酸化ケイ素の研磨速度を大きく高めることはない。しかしながら、本発明の化学的・機械的研磨用スラリーは、銅、チタン、窒化チタン、タンタル、窒化タンタルを、コントロールできる条件下で良好な速度で研磨する。即ち、本発明の化学的・機械的研磨用スラリーは、チタン、銅、窒化チタンの研磨選択性をコントロールするのに有効である。本発明の研磨用スラリーは、表面の不完全性や欠陥を最少限にしながら所望の研磨速度で有効な研磨を提供するため、半導体集積回路の製造の種々の工程で使用されることができる。

【0043】

【実施例】本発明者は、少なくとも1種の酸化剤、錯生成剤、及び膜生成剤を含む化学的・機械的研磨用スラリーが、銅合金、チタン、窒化チタンを含む多数金属層を高い速度で研磨することができ、且つ誘電体層に対しては許容できる低い研磨速度を呈することを見出した。

【0044】以下の例は、本発明の好ましい態様と、本発明の組成物を使用する好ましい方法を示す。

#### 例1

化学的・機械的研磨メカニズムを把握するため、及びスラリー成分の選択基準を提供するため、電気化学的テストを用いる。使用した電気化学セルは、IBM研究所で開発され、文献「V. Brusicら、Corrosion And Inhibition Of Thin Line Conductors In VLSI Structure, IBM J R&D, 37, 173(1993)」に記載されており、本願でも参考にして取り入れられている。この電気化学セルは、表面研磨ありなしで、電極電位と基材の金属溶解速度の評価を可能にする。この方法は、PAR腐食ソフトウェアを備えたPAR273型ポテンシオスタットを使用する。

【0045】図1は、酸化剤、即ち、4重量%の過硫酸

アンモニウム、及びグリシン（1と2）又はシュウ酸アンモニウム（3と4）（双方ともpH5.1で1重量%の量で存在）の存在下で銅の溶解を支配するプロセスを例示する。双方の場合において、アノードのTafel勾配は極めて小さく、研磨ありなしの電位動的分極曲線の間の差は非常に小さい。電気化学セルの結果は、Cu表面が酸化膜で覆われていないことを示唆する。しかしながら、銅の溶解は、シュウ酸アンモニウムの存在中で少なくとも1/20の遅さである。グリシンに比較し、シュウ酸塩は、銅の溶解に対してより有効な抑制剤である。また、腐食電位に一貫した差があり、シュウ酸アンモニウムにおける電位は、グリシンにおいて測定した電位よりも常に低く、このことは、優先的な溶解プロセスがCu<sup>+</sup>イオンをもたらす、グリシンの存在でCu<sup>2+</sup>イオンの生成が起こり得ることを示唆する。

【0046】より高いpHにおいて、シュウ酸塩は、銅表面で依然として吸着するが、シュウ酸アンモニウムはCu(NH<sub>3</sub>)<sub>x</sub><sup>+</sup>とCu(NH<sub>3</sub>)<sub>x</sub><sup>2+</sup>の錯体の生成によって銅の溶解速度を高める作用もする。図2は、11%のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（曲線1、表面研磨の後）、1重量%のグリシンを含む同じ酸化剤（曲線2）、及び1%のシュウ酸アンモニウムを含む同じ酸化剤（曲線3）での銅の溶解と不動化を示す。腐食電位はシュウ酸アンモニウムの存在下で最も低い。シュウ酸アンモニウムにおいて、銅の溶解は、過酸化物のみに比較して高められるが、研磨の際に約200nm/分に達し、表面の再不動化が生じ、研磨の後にわずか5.5nm/分の溶解速度となる。少量のベンゾチアゾールの添加は、不動化が迅速に生じ、銅-ベンゾチアゾールが銅の溶解速度の付加的な因子を提供することを確保する。これに対し、グリシンにおける銅の溶解は、研磨のありなしで同じであり、表面の再不動化なしに300nm/分を上回るコントロールできない値に達する。

【0047】例2

Strasbaugh研磨機を用い、3psiの下方力、45rpmのテーブル速度、及び50rpmのスピンドル速度で、CuとTiのウェハを化学的・機械的研磨用スラリーで研磨した。この化学的・機械的研磨用スラリーは、表1に示すように、過酸化水素、シュウ酸アンモニウム、ベンゾチアゾール、及び湿潤剤の濃度を変えて処方した。CuとTiの除去速度を測定した。過酸化水素とグリシンを含む従来技術のスラリーについての速度もまた測定し、表2に示す。使用した湿潤剤は、コネクティカット州のダンバリーにあるユニオンカーバイドケミカルズアンドプラスチック社製のTRITON（商標）DF16であった。

【0048】

【表1】

表 1. 過酸化水素スラリー中のCuとTiの研磨速度

過酸化水素 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	シュウ酸アンモニウム	ベンゾトリアゾール	潤滑剤	Cu速度 nm/分	Ti速度 nm/分
7%	0%	0	50ppm	21.7	80.6
7%	0.5%	0	50ppm	278	30.7
11%	0.5%	0	10ppm	251.7	25.4
11%	1.0%	0	10ppm	402.9	80.4
9%	1.0%	0.04%	30ppm	170.7	94.1
7%	1.5%	0.08%	10ppm	304.7	108.6

【0049】

\* \* 【表2】

表 2

過酸化水素 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	グリシン	ベンゾトリアゾール	潤滑剤	Cu速度 nm/分	Ti速度 nm/分
11%	0.1%	0	0	52.8	101.4
8%	1.1%	0	25ppm	493.7	75.6
11%	2.1%	0	0	778.3	53.4

【0050】表1と2に示した化学的・機械的研磨テストの結果は、本発明の化学的・機械的研磨用スラリーが、少なくとも100nm/分の銅速度と高々4：1の〔Cu：Ti〕選択性など、適切な銅とチタンの研磨速度と選択性を達成できることを示している。

## 例3

この例においては、11.0重量%の過酸化水素、1.5%のシュウ酸アンモニウム、0.04%のベンゾトリアゾール、50ppmのTRITON（商標）DF16（ユニオンカーバイドケミカルズアンドプラスチック社製）、及び5%のアルミナ研磨材を含む化学的・機械的研磨用スラリーについてCu除去速度とウェハー内部不均一性（WIWNU）の結果の再現性を評価した。この化学的・機械的研磨用スラリーは、DF200インサートを備えたRodel1158緩衝式パッドを有するStrasbaugh研磨機を用い、4psiの下方力、50rpmのテーブル速度、及び50rpmのスピンドル速度で、銅ウェハーに連続的に施した。

【0051】図3にプロットした実験結果は、スラリーの研磨性能が極めて一貫しており、良好なウェハーとウェハー均一性を示すことを実証している。

## 例4

この例は、有用な化学的・機械的研磨酸化剤としての、尿素-過酸化水素と過酸化水素の有効性を比較する。詳しくは、この例は、2つの酸化剤について経時的な安定性を比較する。

【0052】下記の組成を有する2つのスラリーを水系媒体（脱イオン水）の中で調製した。各スラリーは、SEMI-SPERSE（商標）アルミナ分散系を用いて調製し、脱イオン水で5重量%アルミナに希釈した。

スラリーA：5%のアルミナ、3%の過酸化水素〔HP〕、3%のコハク酸、元のpH=3.50

スラリーB：5%のアルミナ、8.5%の尿素-過酸化水素〔UHP〕（約3.0重量%の水系H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に相当）、3%のコハク酸、元のpH=3.55

スラリーAとBは、室温に数週間にわたって放置した。定期的にスラリーAとBのサンプルをpHについて分析し、また、酸性溶液中の過マンガン酸カリウムで滴定し、活性過酸物の%を測定した。その結果を下記の表3に示す。

【0053】

【表3】

表3. スラリーAとBの安定性の評価

	活性H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> %		pH	
	スラリーA	スラリーB	スラリーA	スラリーB
	HP	UHP	HP	UHP
0週間	3.35	3.28	3.50	3.55
1週間		3.30		3.48
2週間	2.85		3.62	
3週間		3.24		3.52
5週間		3.12		3.49
7週間	1.82		3.54	
平均変化/週	-0.22	-0.03	0.006	-0.012

【0054】テスト結果は、過酸化水素を含むスラリー中の活性過酸化物が、尿素-過酸化水素を含むスラリーのそれよりもはるかに速く分解することを示す。双方のスラリーのpH安定性は似ている。最も好ましい酸化剤は尿素-過酸化水素である。尿素-過酸化水素は、全体の化学的・機械的研磨用スラリーの中に約1.5～約3.0重量%の量で存在することができる。尿素-過酸化水素は、スラリー中に約3.0～約17.0重量%で存在することが好ましく、最も好ましくは約5.0～約12.0重量%である。

【0055】例5

尿素-過酸化水素を含む研磨用スラリーの、CuとTi＊

表4. 尿素-過酸化水素スラリーでのCuとTiの研磨速度

尿素-過酸化水素	シュウ酸アンモニウム	ベンゾトリアゾール	潤滑剤	Cu速度 nm/分	Ti速度 nm/分
5.65%	0%	0%	0%	9.5	260.7
5.65%	1%	0%	50ppm	796.3	249.4
5.65%	1%	0.08%	50ppm	673.5	271.0

【0058】この研磨速度の結果は、本発明の化学的・機械的研磨用スラリーが500nm/分を上回るCuとTiの好ましい研磨速度と、2.5未満のCu:Tiの選択比を得ることができることを示す。

例6

この例は、研磨用スラリー前駆体と過酸化水素銅研磨材を含む化学的・機械的研磨用スラリーの銅研磨の有効性を評価した。下記の表5に示したスラリーは、5重量%のアルミナ、尿素、シュウ酸アンモニウム、ベンゾチアゾール、及び湿潤剤（TRITON（商標）DF-1

＊ウェハーを研磨する効率をこの例で評価した。下記の表4に示したスラリーを、ロデル社製のICI1000/SUBA IVパッドスタックを用いたIPEC472研磨機で、5psiの下方力、50rpmのテーブル速度、60rpmのスピンドル速度で、CuとTiのウェハーに適用した。各スラリーは5重量%のアルミナ研磨材を含んだ。使用した湿潤剤はTRITON（商標）DF-16であった。

【0056】CuとTiの研磨速度を表4に示す。

【0057】

【表4】

6)からなる化学的・機械的研磨用スラリー前駆体の水分散系に、30重量%のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を混合することによって調製した。得られたスラリーを、ロデル社製のICI1000/SUBA 500パッドスタックを用いたIPEC472研磨機で、5psiの下方力、40rpmのテーブル速度、60rpmのスピンドル速度で、Cuウェハーに適用した。Cuの研磨速度を下記の表5に示す。

【0059】

【表5】

表 5

尿 素	シュウ酸アンモニウム	ベンゾトリアゾール	潤滑剤	過酸化水素 (30%)	Cu速度 nm/分
0%	1%	0.08%	50ppm	6.67%	572.7
3.65%	1%	0.08%	50ppm	6.67%	508.3
7.3%	1%	0.08%	50ppm	6.67%	506.5

【0060】この結果は、本発明の化学的・機械的研磨用スラリーが、500nm/分を上回るCu（及びTi）の好ましい研磨速度と、2.5未満のCu:Tiの選択比を得ることができることを示す。有用なスラリーは、例5の表4に示したような固体の尿素-過酸化物を酸化剤とするか、又は液体の過酸化水素（30%溶液としてパッケージ）を、表5に示したような固体尿素を含む化学的・機械的研磨用スラリー前駆体と混合することによって調製できる。

#### 【0061】例7

この例は、銅、タンタル、及びPTEOSの研磨について、酒石酸とシュウ酸アンモニウムを含む化学的・機械的研磨用スラリーの有効性を評価した。各成分を混合することによって2種のスラリーを調製し、3重量%のアルミナ、3.65重量%の尿素、2.0重量%の過酸化水素、50ppmのTritonDF-16界面活性剤、及び0.04重量%のベンゾチアゾールを含む化学的・機械的研磨用スラリーを得た。スラリー1は1.0重量%のシュウ酸アンモニウムを含んだが、スラリー2は3.0重量%の酒石酸を含んだ。シュウ酸アンモニウムを含むスラリーのpHはもともと7.5であり、酒石酸を含むスラリーのpHは、水酸化アンモニウムをスラ

リーに添加して7.5に調節した。  
【0062】両方のスラリーを、ロデル社製のICI1000/SUBA 500パッドスタックを用いたIPEC472研磨機で、3psiの下方力、2psiの背圧、55rpmのテーブル速度、30rpmのスピンドル速度で、Cu、\*

表 7

スラリー	錯生成剤	ベンゾトリアゾール	pH	腐食速度 A/分
1	1%シュウ酸アンモニウム	0%	7.5(自然)	48
2	1%シュウ酸アンモニウム	0.4%	7.5(自然)	1.54
3	1%酒石酸	0%	7.5(w/NH <sub>4</sub> OH)	20
4	1%酒石酸	0.4%	7.5(w/NH <sub>4</sub> OH)	0.6
5	1%酒石酸	0.4%	7.5(w/TMAH)	0.5

【0066】腐食データは、酒石酸が、シュウ酸アンモニウムに比較してCu腐食速度を下げることを示す。腐食速度は、テトラアルキル水酸化アンモニウムの存在下でさらに抑えられる。

\* Ta、PETOSの各ウェハーに適用した。研磨速度を下記の表6に示す。

#### 【0063】

【表6】

表 6

スラリー	Cu除去速度 (Å/分)	Ta除去速度 (Å/分)	PTEOS 除去速度 (Å/分)
1	4485	345	80
2	3746	208	67

【0064】酒石酸を含む研磨用スラリーの研磨速度は、シュウ酸アンモニウムを含むスラリーの速度よりも低い。しかしながら、酒石酸を含む化学的・機械的研磨用スラリーは、シュウ酸アンモニウムを含むスラリーよりも動態化性であり、それによって、より強い腐食コントロールを提供する。

#### 例8

5種のスラリーを用い、例1の方法にしたがってCuの腐食速度を電気化学的に評価した。5種のスラリーは、いずれも5%の分散アルミナ、2%のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、3.65%の尿素、及び50ppmのTritonDF-16界面活性剤を含んだ。錯生成剤、抑制剤の有無、及びスラリーpHを、測定した腐食速度とともに表7に掲げた。

#### 【0065】

【表7】

#### 【図面の簡単な説明】

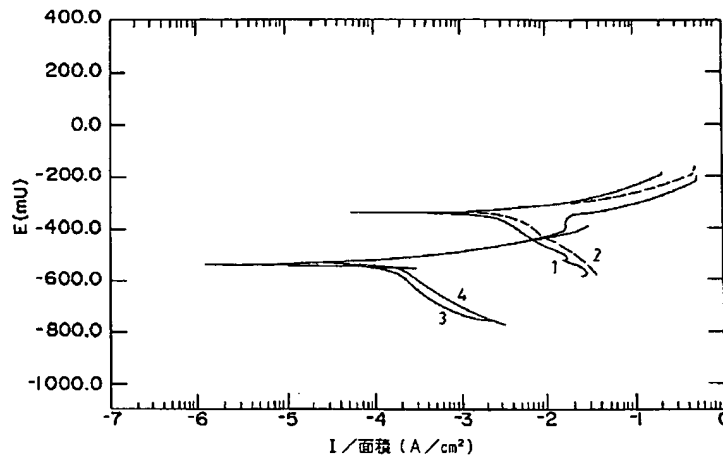
【図1】4重量%の過硫酸アンモニウムと、1重量%のグリシン（曲線1と2）又は1重量%のシュウ酸アンモニウム（曲線3と4）を含む溶液で、銅について測定し

たポテンシオダイナミック分極曲線を示す。各曲線のセットは、銅の表面研磨の際（曲線1と3）と、研磨を止めた後に再度測定した（曲線2と4）。

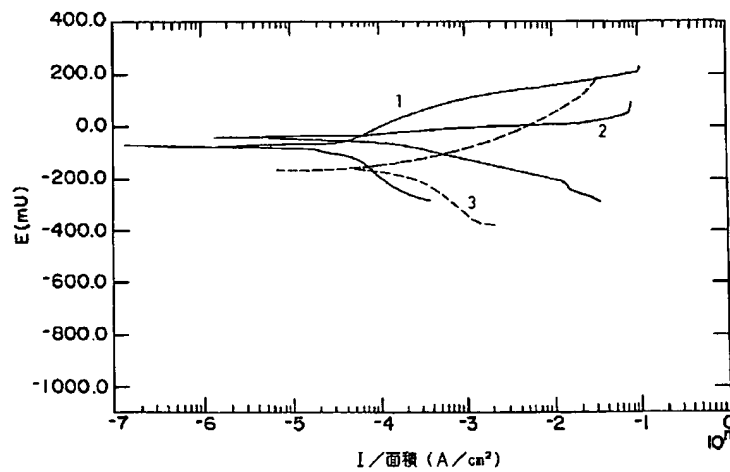
【図2】11重量%  $H_2O_2$  の酸化剤溶液（曲線1、研磨の後）、同じ酸化剤と1重量%のグリシンを含む電解質（曲線2、研磨の後）、同じ酸化剤と1重量%のシュウ酸アンモニウム（曲線3、研磨の後）での、銅についてのポテンシオダイナミック分極曲線を示す。 \*

\*【図3】研磨性能の再現性、即ち、5重量%のアルミナ研磨材、11.0重量%の  $H_2O_2$ 、1.5重量%のシュウ酸アンモニウム、0.04重量%のベンゾチアゾール、50ppmの湿潤剤（Triton（商標）DF-16界面活性剤）を含む本発明の化学的・機械的研磨用スラリーを用いた、銅についての研磨速度とウェハー内部不均一性を示す。

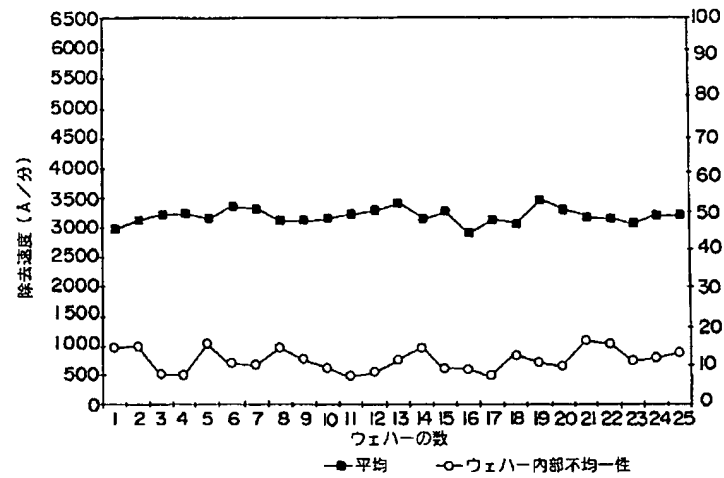
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 ロドニー シー、キストラー  
 アメリカ合衆国、イリノイ 60175、セン  
 ト、チャールズ、スティーブル、チェイス  
 42 ウェスト 597

(72)発明者 シュミン ワン  
 アメリカ合衆国、イリノイ 60563、ナバ  
 ービル、ダコタ サークル 1006



## 【外国語明細書】

## 1. Title of Invention

CHEMICAL MECHANICAL POLISHING SLURRY USEFUL  
FOR COPPER SUBSTRATES

## 2. Detailed Description of Invention

(1) Field of the Invention.

This invention concerns a chemical mechanical polishing slurry including a complexing agent, at least one oxidizer, at least one abrasive, and a film forming agent. The chemical mechanical polishing slurry is useful for polishing metal layers and thin-films associated with semiconductor manufacturing. More particularly this invention concerns a chemical mechanical polishing slurry that is especially adapted for polishing multiple metal layers and thin-films where one of the layers or films is comprised of copper or a copper containing alloy.

(2) Description of the Art.

Integrated circuits are made up of millions of active devices formed in or on a silicon substrate. The active devices, which are initially isolated from one another, are interconnected to form functional circuits and components. The devices are interconnected through the use of well-known multilevel interconnections. Interconnection structures normally have a first layer of metallization, an interconnection layer, a second level of metallization, and sometimes a third and subsequent level of metallization. Interlevel dielectrics such as doped and undoped silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ), are used to electrically isolate the different levels of metallization in a silicon substrate or well. The electrical connections between different interconnection levels are made through the use of metallized vias. U.S. Patent No. 4,789,648, which is incorporated herein by reference, describes a method for preparing multiple metallized layers and metallized vias in insulator films. In a similar manner, metal contacts are used to form electrical connections between interconnection

levels and devices formed in a well. The metal vias and contacts may be filled with various metals and alloys including titanium (Ti), titanium nitride (TiN), tantalum (Ta), aluminum copper (Al-Cu), aluminum silicon (Al-Si), copper (Cu), tungsten (W), and combinations thereof. The metal vias and contacts generally employ an adhesion layer such as titanium nitride (TiN) and/or titanium (Ti) to adhere the metal layer to the SiO<sub>2</sub> substrate. At the contact level, the adhesion layer acts as a diffusion barrier to prevent the filled metal and SiO<sub>2</sub> from reacting.

In one semiconductor manufacturing process, metallized vias or contacts are formed by a blanket metal deposition followed by a chemical mechanical polish (CMP) step. In a typical process, via holes are etched through an interlevel dielectric (ILD) to interconnection lines or to a semiconductor substrate. Next, a thin adhesion layer such as titanium nitride and/or titanium is generally formed over the ILD and is directed into the etched via hole. Then, a metal film is blanket deposited over the adhesion layer and into the via hole. Deposition is continued until the via hole is filled with the blanket deposited metal. Finally, the excess metal is removed by chemical mechanical polishing, (CMP) to form metal vias. Processes for manufacturing and/or CMP of vias are disclosed in U.S. Patent Nos. 4,671,851, 4,910,155 and 4,944,836.

In a typical chemical mechanical polishing process, the substrate is placed in direct contact with a rotating polishing pad. A carrier applies pressure against the backside of the substrate. During the polishing process, the pad and table are rotated while a downward force is maintained against the substrate back. An abrasive and chemically reactive solution, commonly referred to as a "slurry" is applied to the pad during polishing. The slurry initiates the polishing process by chemically reacting with the film being polished. The polishing process is facilitated by the rotational movement of the pad relative to the substrate as slurry is provided to the wafer/pad interface. Polishing is continued in this manner until the desired film on the insulator is removed. The slurry composition is an important factor in the CMP step. Depending on the choice of the oxidizing agent, the abrasive, and other useful additives, the polishing slurry can be tailored to provide effective polishing to metal layers at desired polishing rates while minimizing surface imperfections, defects and corrosion and erosion. Furthermore, the polishing slurry may be used to provide controlled polishing

selectivities to other thin-film materials used in current integrated circuit technology such as titanium, titanium nitride and the like.

Typically CMP polishing slurries contain an abrasive material, such as silica or alumina, suspended in an oxidizing, aqueous medium. For example, U.S. patent No. 5,244,523 to Yu et al. reports a slurry containing alumina, hydrogen peroxide, and either potassium or ammonium hydroxide that is useful to remove tungsten at predictable rates with little removal of the underlying insulating layer. U.S. Patent 5,209,816 to Yu et al. discloses a slurry comprising perchloric acid, hydrogen peroxide and a solid abrasive material in an aqueous medium that is useful for polishing aluminum. U.S. Patent 5,340,370 to Cadien and Feller discloses a tungsten polishing slurry comprising approximately 0.1M potassium ferricyanide, approximately 5 weight percent silica and potassium acetate. Acetic acid is added to buffer the pH at approximately 3.5.

U.S. Patent No. 4,789,648 to Beyer et al. discloses a slurry formulation using alumina abrasives in conjunction with sulfuric, nitric, and acetic acids and deionized water. U.S. Patent Nos. 5,391,258 and 5,476,606 disclose slurries for polishing a composite of metal and silica which includes an aqueous medium, abrasive particles and an anion which controls the rate of silica removal. Other polishing slurries for use in CMP applications are described in U.S. Patent No. 5,527,423 to Neville et al., U.S. Patent No. 5,354,490 to Yu et al., U.S. Patent No. 5,340,370 to Cadien et al., U.S. Patent No. 5,209,816 to Yu et al., U.S. Patent No. 5,157,876 to Medellin, U.S. Patent No. 5,137,544 to Medellin, and U.S. Patent No. 4,956,313 to Cote et al.

There are various mechanisms disclosed in the prior art by which metal surfaces can be polished with slurries. The metal surface may be polished using a slurry in which a surface film is not formed in which case the process proceeds by mechanical removal of metal particles and their dissolution in the slurry. In such a mechanism, the chemical dissolution rate should be slow in order to avoid wet etching. A more preferred mechanism is, however, one where a thin abradable layer is continuously formed by reaction between the metal surface and one or more components in the slurry such as a complexing agent and/or a film forming layer. The thin abradable layer is then removed in a controlled manner by mechanical action. Once the mechanical polishing process has stopped a thin passive film remains on the surface and controls the wet etching process. Controlling the chemical

mechanical polishing process is much easier when a CMP slurry polishes using this mechanism.

Efforts to develop copper CMP slurries are disclosed in the literature. The RPI effort (J. M. Steigerwald et al, *Electrochemical Potential Measurements during the Chemical-Mechanical Polishing of Copper Thin Films*, Mat. Res. Soc. Symp. 337, 133 (1994)) is focused on the use of ammonium compounds (ammonium nitrate, chloride, hydroxide), nitric acid, and alumina abrasive. Copper dissolution of 2 nm/min (as measured electrochemically) is assumed to proceed from a film-free surface. Polishing rates, however, are reported to be in excess of 400 nm/min. The discrepancy is explained by importance given to the mechanical action, forming Cu debris, which is then dissolved by solution. Selectivity factors are not given.

Q. Luo et al, *Chemical-Mechanical Polishing of Copper in Acidic Media*, Proceedings - First International Chemical-Mechanical Polish (CMP) for VLSI/LSI Multilevel Interconnection Conference (CMP-MIC), Santa Barbara, Feb. 22-23, (1996) discloses using a CMP slurry including a very aggressive etchant, Fe-nitrate, pH 1-2, in combination with an inhibitor (benzotriazole), a slurry stabilizing surfactant (poly-ethylene-glycol) and alumina. The chemical reaction is apparently controlled by a formation of a corrosion inhibiting film, namely Cu-BTA, with surfactant undermining its protectiveness. Selectivity to oxide is given as 15:1 to 45:1.

CMP electrochemical work at Sematech laboratories is disclosed in R. Carpio et al, *Initial Study On Copper CMP Slurry Chemistries*, Thin Solid Films, 262 (1995). The reference explores the use of electrochemistry in the fundamental characterization of plausible slurries. In addition to several others, potassium permanganate is used as a slurry oxidizer.

H. Hirabayashi et al, *Chemical Mechanical Polishing of Copper Using A Slurry Composed of Glycine and Hydrogen Peroxide*, Proceedings - First International Chemical-Mechanical Polish (CMP) for VLSI/LSI Multilevel Interconnection Conference (CMP-MIC), Santa Barbara, Feb. 22-23, (1996), and Japanese Kokai Patent Application No. 8 (1996) 83780 disclose a mixture of glycine, hydrogen peroxide and silica, with or without benzotriazole, for the CMP process of Cu with a low corrosion rate and defect level. The references disclose that CMP slurries incorporating a chemical agent, such as benzotriazole

and n-benzoyl-n-phenylhydroxylamine form a protective film on copper. The removal rate varies, depending on the concentration of slurry components. An optimized rate of 120 nm/min was reported, with TiN rate of 30 nm/min and dishing of 200 nm across the 15  $\mu$ m wide structures.

Several relevant Cu chemistries have been discussed in the open literature, each failing to deliver a process which successfully addresses all of the key requirements of a chemical-mechanical polishing slurry; namely metal removal rate of more than 200 nm/min, rate selectivity to metal liners of <5, selectivity to dielectric oxide layer of >50 and overall defect depth of <10%.

Despite the desirability of using a film forming mechanism in a CMP process there remains problems with formulating CMP slurries that can control the thickness of the layer of film formed as well as problems ensuring that the film formed is abradable. These problems can result in a CMP slurry that exhibits unacceptably low polishing rates or poor polishing results. Thus, a need remains for a CMP slurry that is capable of forming a removable thin abradable layer on a substrate surface and more particularly on the surface of a copper alloy containing substrate. A desirable CMP slurry will exhibit good thin film polishing selectivities and simultaneously give polished substrates with minimal dishing and low defectivity.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is directed to a chemical mechanical polishing slurry that is able to polish metal containing substrates at acceptable rates.

In addition, the chemical mechanical polishing slurry has a low insulator polishing selectivity while exhibiting high polishing selectivities towards copper and copper alloy containing metal layers.

Furthermore, this invention is directed to methods for using a single chemical mechanical polishing slurry to polish metal layers and particularly copper or copper alloy containing layers in an integrated circuit.

This invention is also a chemical mechanical polishing slurry that includes urea hydrogen peroxide as a stable effective oxidizing agent.

In one embodiment, this invention is a chemical mechanical polishing slurry. The CMP slurry includes an abrasive, an oxidizer, a complexing agent, and a film forming agent. In one preferred embodiment, the CMP slurry includes from about 1.0 to about 15.0 weight percent of an alumina abrasive, from about 0.3 to about 12.0 weight percent hydrogen peroxide, from about 0.5 to about 3.0 weight percent ammonium oxalate or tartaric acid, and from about 0.01 to about 0.2 weight percent benzotriazole. In another preferred embodiment the CMP slurry includes 1.0 to about 15.0 wt % alumina abrasive, from about 1.0 to 12.0 wt % urea hydrogen peroxide, from 0.5 to 3.0 wt % ammonium oxalate or tartaric acid and from about 0.01 to about 0.2 wt % benzotriazole. All CMP slurry embodiments include deionized water as well.

In another embodiment, this invention is a method for polishing a substrate including at least one metal layer. The method begins by mixing from about 1.0 to about 15.0 weight percent of an abrasive, from about 0.3 to about 12.0 weight percent of an oxidizer and preferably with urea hydrogen peroxide, from about 0.5 to about 3.0 weight percent of at least one complexing agent, from about 0.01 to about 0.2 weight percent of at least one film forming agent, and deionized water to give a chemical mechanical polishing slurry. Next, the chemical mechanical polishing slurry is applied to the substrate. Finally, at least a portion of the metal layer is removed from the substrate by bringing a pad into contact with the substrate and moving the pad in relation to the substrate.

In still another embodiment, this invention is a CMP slurry precursor comprising urea and at least one metal oxide abrasive. The CMP slurry precursor is combined with hydrogen peroxide in a mole ratio of urea to hydrogen peroxide of from about 0.75:1 to about 2:1 prior to use to give a CMP slurry.

### 3. Brief Description of Drawings

Figure 1 shows potentiodynamic polarization curves measured on copper in solutions containing 4 weight % of ammonium persulfate and either 1 weight % glycine (curves 1 & 2) or 1 weight % ammonium oxalate (curves 3 & 4). Each set of curves was measured during copper surface abrasion (curves 1 & 3), and again after abrasion had ceased (curves 2 & 4).

Figure 2 shows potentiodynamic polarization curves on copper in: 11%  $H_2O_2$  wt % oxidizer solution (curve 1 after abrasion); in electrolyte with the same oxidizer and 1 wt % glycine (curve 2, after abrasion); and in the same oxidizer with 1 wt % ammonium oxalate (curve 3, also after abrasion).

Figure 3 shows the reproducibility of the polishing performance, *i.e.*, polishing rate and within wafer non-uniformity, for copper using a CMP slurry of this invention comprising 5.0 wt % alumina abrasive, 11.0 wt %  $H_2O_2$ , 1.5 wt % ammonium oxalate, 0.04 wt % benzotriazole, and 50ppm wetting agent (TRITON® DF-16).

### DESCRIPTION OF THE CURRENT EMBODIMENT

The present invention relates to a chemical mechanical polishing slurry that comprises an abrasive, at least one oxidizer, a complexing agent and a film forming agent. The chemical mechanical polishing slurry is useful for polishing metals, especially copper and copper alloy containing metal layers associated with a substrate selected from the group including integrated circuits, thin films, multiple level semiconductors, and wafers.

Before describing the details of the various preferred embodiments of this invention, some of the terms that are used herein will be defined. The chemical mechanical polishing slurry, ("CMP slurry"), is a useful product of this invention that comprises an oxidizer, an abrasive, a complexing agent, a film forming agent, and other optional ingredients. The CMP slurry is useful for polishing a multiple level metallization which may include but are not limited to semi-conductor thin-films, integrated circuit thin-films, and for any other films and surfaces where CMP processes are useful. The terms "copper" and "copper containing alloys" are used interchangeably herein as it is within the understanding of one of skill in the art that the terms include but are not limited to substrates comprising layers of pure copper, copper aluminum alloys, and Ti/TiN/Cu, and Ta/TaN/Cu multi-layer substrates.

The CMP slurry of this invention includes at least one oxidizer. The oxidizer aids in oxidizing the substrate metal layer or layers to their corresponding oxide, hydroxide, or ions. For example, in the present invention, the oxidizer may be used to oxidize a metal layer to its corresponding oxide or hydroxide, *e.g.*, titanium to titanium oxide, tungsten to tungsten oxide, copper to copper oxide, and aluminum to aluminum oxide. The oxidizing agent is

useful when incorporated into a CMP slurry to polish metals and metal based components including titanium, titanium nitride, tantalum, copper, tungsten, aluminum, and aluminum alloys such as aluminum/copper alloys, and various mixtures and combinations thereof by mechanically polishing the metals to remove the respective oxide layer.

The oxidizer used in the CMP slurry of this invention may be selected from compounds which, upon reduction, form hydroxyl radicals. Such oxidizers exhibit good polishing selectivity towards metal and metal containing substrate layers and particularly towards copper alloy layers. Non-exclusive examples of metal oxidizing compounds that, upon reduction, form hydroxyl radicals include peracetic acid, urea-hydrogen peroxide, urea peroxide, and hydrogen peroxide and mixtures thereof, with hydrogen peroxide and urea hydrogen peroxide being preferred oxidizers. The oxidizer may be present in the chemical mechanical polishing slurry in an amount ranging from about 0.3 to about 30.0 weight percent. It is preferred that the oxidizer is present in the CMP slurry of this invention in an amount ranging from about 0.3 to about 17.0 weight percent and most preferably from about 1.0 to about 12.0 weight percent.

A preferred oxidizer is urea hydrogen peroxide. Because urea hydrogen peroxide is 34.5 wt % hydrogen peroxide and 65.5 wt % urea, a greater amount by weight of urea hydrogen peroxide must be included in CMP slurries of this invention to achieve the desired oxidizer loading set forth above. For example, a range of 1.0 to 12.0 weight percent oxidizer corresponds to a urea hydrogen peroxide weight three times as great or from 3.0 to 36.0 weight percent.

A CMP slurry comprising urea hydrogen peroxide can be formulated by a number of methods including combining urea peroxide with water, and by combining urea and hydrogen peroxide in an aqueous solution in a mole ratio range of from about 0.75:1 to about 2:1 to give a urea hydrogen peroxide oxidizer.

The CMP slurry of this invention also includes a film forming agent. The film forming agent may be any compound or mixtures of compounds that are capable of facilitating the formation of a passivation layer of metal oxides and dissolution inhibiting layers on the surface of the metal layer. Passivation of the substrate surface layer is important to prevent wet etching of the substrate surface. Useful film forming agents are cyclic compounds such as imidazole, benzotriazole, benzimidazole and benzothiazole and



their derivatives with hydroxy, amino, imino, carboxy, mercapto, nitro and alkyl substituted groups, as well as urea, thiourea and others. A preferred film forming agent is benzotriazole ("BTA"). The film forming agent should be present in the chemical mechanical polishing slurry of this invention in an amount that is capable of promoting quick, and preferably almost instantaneous formation of passivating layers and dissolution inhibiting layers on the substrate surface. The film forming agent should be present in the CMP slurry of this invention in an amount ranging from about 0.01 weight percent to about 1.0 weight percent. It is preferred that film forming agent is present in the CMP slurry in an amount ranging from about 0.01 to about 0.2 weight percent.

Once a passivation layer has formed on the substrate surface it becomes important to be able to disturb the passivation layer in order to abrade metal oxides from the substrate surface with the abrasive component of the CMP slurry of this invention. One class of compounds that is useful in disturbing the passivation layer are complexing agents. Useful complexing agents include but are not limited to acids such as citric, lactic, tartaric, succinic, acetic, oxalic and other acids, as well as amino acid and amino sulfuric acids and their salts. A preferred complexing agent is ammonium oxalate. Another preferred complexing agent is tartaric acid.

The complexing agents serve at least two useful functions in the CMP slurry of this invention. The complexing agent disturbs the passivation layer during the mechanical abrasion step without destroying the layer or inhibiting its formation during the abrasion step and especially after the abrasion step is complete. Secondly, the complexing agent is believed to form a complex with the oxidized metal and not the underlying unoxidized metal thereby limiting the depth of the oxidized layer. The complexing agent will be present in the CMP slurry of this invention in an amount ranging from about 0.5 to about 5.0 weight percent and preferably in an amount ranging from about 0.5 to about 3.0 weight percent.

Other well known polishing slurry additives may be incorporated into the chemical mechanical polishing slurry of this invention. One class of optional additives are inorganic acids and/or salts thereof which may be added to the polishing slurry to further improve or enhance the polishing rate of the barrier layers in the wafer, such as titanium and tantalum. Useful inorganic additives include sulfuric acid, phosphoric acid, nitric acid, HF acid,

ammonium fluoride, ammonium salts, potassium salts, sodium salts or other cationic salts of sulfates, phosphates and fluorides.

BTA, or other film forming agents in the CMP slurry of this invention may destabilize the uniform dispersion of abrasive in the slurry. In order to promote stabilization of a CMP slurry of this invention against settling, flocculation, and decomposition, a variety of optional CMP slurry additives, such as surfactants, stabilizers, or dispersing agents, can be used. If a surfactant is added to the CMP slurry, then it may be an anionic, cationic, nonionic, or amphoteric surfactant or a combination of two or more surfactants can be employed. Furthermore, it has been found that the addition of a surfactant may be useful to reduce the within-wafer-non-uniformity (WTWNU) of the wafers, thereby improving the surface of the wafer and reducing wafer defects.

In general, the amount of additive such as a surfactant that may be used in the present invention should be sufficient to achieve effective stabilization of the slurry and will typically vary depending on the particular surfactant selected and the nature of the surface of the metal oxide abrasive. For example, if not enough of a selected surfactant is used, it will have little or no effect on CMP slurry stabilization. On the other hand, too much surfactant in the CMP slurry may result in undesirable foaming and/or flocculation in the slurry. As a result, stabilizers such as surfactants should generally be present in the slurry of this invention in an amount ranging from about 0.001% to about 0.2% by weight, and preferably from about 0.001 to about 0.1 weight percent. Furthermore, the additive may be added directly to the slurry or treated onto the surface of the metal oxide abrasive utilizing known techniques. In either case, the amount of additive is adjusted to achieve the desired concentration in the polishing slurry. Preferred surfactants include dodecyl sulfate sodium salt, sodium lauryl sulfate, dodecyl sulfate ammonium salt, and mixtures thereof. Examples of useful surfactants include TRITON® DF-16 manufactured by Union Carbide, and SURFYNOL® manufactured by Air Products and Chemicals.

The CMP slurry of this invention includes an abrasive. The abrasive is typically a metal oxide abrasive. The metal oxide abrasive may be selected from the group including alumina, titania, zirconia, germania, silica, ceria and mixtures thereof. The CMP slurry of this invention preferably includes from about 1.0 to about 15.0 weight percent or more of an

abrasive. It is more preferred, however, that the CMP slurry of this invention includes from about 3.0 to about 6.0 weight percent abrasive.

The metal oxide abrasive may be produced by any techniques known to those skilled in the art. Metal oxide abrasives can be produced using any high temperature process such as sol-gel, hydrothermal or, plasma process, or by processes for manufacturing fumed or precipitated metal oxides. Preferably, the metal oxide is a fumed or precipitated abrasive and, more preferably it is a fumed abrasive such as fumed silica or fumed alumina. For example, the production of fumed metal oxides is a well-known process which involves the hydrolysis of suitable feedstock vapor (such as aluminum chloride for an alumina abrasive) in a flame of hydrogen and oxygen. Molten particles of roughly spherical shapes are formed in the combustion process, the diameters of which are varied through process parameters. These molten spheres of alumina or similar oxide, typically referred to as primary particles, fuse with one another by undergoing collisions at their contact points to form branched, three dimensional chain-like aggregates. The force necessary to break aggregates is considerable. During cooling and collecting, the aggregates undergo further collision that may result in some mechanical entanglement to form agglomerates. Agglomerates are thought to be loosely held together by van der Waals forces and can be reversed, *i.e.*, de-agglomerated, by proper dispersion in a suitable media.

Precipitated abrasives may be manufactured by conventional techniques such as by coagulation of the desired particles from an aqueous medium under the influence of high salt concentrations, acids or other coagulants. The particles are filtered, washed, dried and separated from residues of other reaction products by conventional techniques known to those skilled in the art.

A preferred metal oxide will have a surface area, as calculated from the method of S. Brunauer, P.H. Emmet, and I. Teller, J. Am. Chemical Society, Volume 60, Page 309 (1938) and commonly referred to as BET, ranging from about 5 m<sup>2</sup>/g to about 430 m<sup>2</sup>/g and preferably from about 30m<sup>2</sup>/g to about 170 m<sup>2</sup>/g. Due to stringent purity requirements in the IC industry the preferred metal oxide should be of a high purity. High purity means that the total impurity content, from sources such as raw material impurities and trace processing contaminants, is typically less than 1% and preferably less than 0.01% (*i.e.*, 100 ppm).

The metal oxide abrasive useful in the dispersion of this invention may consist of metal oxide aggregates or individual single sphere particles. The term "particle" as it is used herein refers to both aggregates of more than one primary particle and to single particles.

It is preferred that the metal oxide abrasive consists of metal oxide particles having a size distribution less than about 1.0 micron, a mean particle diameter less than about 0.4 micron and a force sufficient to repel and overcome the van der Waals forces between abrasive aggregates themselves. Such metal oxide abrasive has been found to be effective in minimizing or avoiding scratching, pit marks, divots and other surface imperfections during polishing. The particle size distribution in the present invention may be determined utilizing known techniques such as transmission electron microscopy (TEM). The mean particle diameter refers to the average equivalent spherical diameter when using TEM image analysis, *i.e.*, based on the cross-sectional area of the particle. By force is meant that either the surface potential or the hydration force of the metal oxide particles must be sufficient to repel and overcome the van der Waals attractive forces between the particles.

In another preferred embodiment, the metal oxide abrasive may consist of discrete, individual metal oxide particles having a primary particle diameter less than 0.4 micron (400nm) and a surface area ranging from about 10 m<sup>2</sup>/g to about 250 m<sup>2</sup>/g.

Preferably, the metal oxide abrasive is incorporated into the aqueous medium of the polishing slurry as a concentrated aqueous dispersion of metal oxides, comprising from about 3% to about 45% solids, and preferably between 10% and 20% solids. The aqueous dispersion of metal oxides may be produced utilizing conventional techniques, such as slowly adding the metal oxide abrasive to an appropriate media, for example, deionized water, to form a colloidal dispersion. The dispersion is typically completed by subjecting it to high shear mixing conditions known to those skilled in the art. The pH of the slurry may be adjusted away from the isoelectric point to maximize colloidal stability.

It is desirable to maintain the pH of the CMP slurry of this invention within a range of from about 2.0 to about 12.0, preferably between from about 4.0 to about 9.0 and most preferably from about 5.0 to about 8.0 in order to facilitate control of the CMP process. Slurry handling problems and substrate polishing quality problems are encountered when the pH of the CMP slurry of this invention is too low, *e.g.*, less than 2. When ammonium oxalate is the complexing agent the CMP precursor or slurry will typically have a pH of

about 7.5 so no pH adjustment may be necessary. However, when tartaric acid is selected as the complexing agent, the CMP precursor or slurry will typically have a pH of about 2.0 and pH adjustment is preferred.

The pH of the CMP precursors and slurries of this invention may be adjusted using any known acid, base, or amine. However, the use of an acid or base that contains no metal ions, such as ammonium hydroxide and amines, or nitric, phosphoric, sulfuric, or organic acids are preferred to avoid introducing undesirable metal components into the CMP slurry of this invention.

Although the CMP slurry of this invention may be used to polish any type of metal layer, the chemical mechanical polishing slurry of this invention has been found to have a high copper, titanium, titanium nitride, and tantalum nitrate and acceptable tantalum polishing rates. In addition, the chemical mechanical polishing slurry exhibits desirable low polishing rates towards the dielectric insulating layer.

The CMP slurry of this invention may be produced using conventional techniques known to those skilled in the art. Typically, the oxidizing agent and other non-abrasive components, are mixed into an aqueous medium, such as deionized or distilled water, at predetermined concentrations under low shear conditions until such components are completely dissolved in the medium. A concentrated dispersion of the metal oxide abrasive, such as fumed alumina, is added to the medium and diluted to the desired loading level of abrasive in the final CMP slurry.

The CMP slurries of the present invention may be supplied as one package system (oxidizing agent, abrasive, film forming agent and passivating agent in a stable aqueous medium). To avoid possible CMP slurry degradation, however, it is preferred that at least a two package system is used where the first package comprises the film forming agent and any optional additives, and the second package comprises the aqueous abrasive dispersion and an oxidizer. The remaining component, the complexing agent, may be placed in either the first container, the second container or in a third container. Other two-container combinations of the ingredients of the CMP slurry of this invention are within the knowledge of one having ordinary skill in the art.

It has been discovered that CMP slurries of this invention including urea hydrogen peroxide can be formulated by adding hydrogen peroxide to a slurry precursor comprising

urea and any other useful slurry components to give a urea hydrogen peroxide containing CMP slurry. Formulating CMP slurries of this invention from a urea containing slurry precursor eliminates stability, shipping and safety concerns associated with hydrogen peroxide containing slurries. This is because the urea containing CMP slurry precursor can be prepared and shipped to the location where it will be used and then mixed with hydrogen peroxide available on site to give a CMP slurry including urea hydrogen peroxide.

A preferred slurry precursor of this invention will comprise a dry or aqueous mixture of urea and at least one metal oxide abrasive. Additional ingredients may be incorporated into the urea containing slurry precursor including at least one complexing agent, at least one film forming agent, and any other additives such as surfactants that are useful in CMP slurries.

A most preferred slurry precursor of this invention includes an aqueous dispersion of from about 2.0 to about 24.0 wt % urea, fumed alumina, a complexing agent selected from ammonium oxalate, tartaric acid or mixtures thereof, and preferably tartaric acid, benzotriazole, and a surfactant in quantities disclosed above. The slurry precursor or mixtures thereof, will preferably have a pH of from about 4.0 to about 9.0.

A multi-package CMP slurry system may be used with any standard polishing equipment appropriate for use on the desired metal layer of the wafer. The multi-package system includes one or more CMP slurry components in, where appropriate, aqueous or dry form in two or more containers. The multi-package system is used by combining the components from the various containers in the desired amounts to give a CMP slurry comprising at least one oxidizing agent, a film forming agent, a complexing agent and at least one abrasive in the amounts described above prior to or at the time of the slurry to a substrate. The preferred package system comprises a first container including a CMP slurry precursor comprising alumina, urea, a complexing agent selected from ammonium oxalate, tartaric acid, and mixtures thereof, benzotriazole, and a surfactant at a pH from about 4.0 to about 9.0 and a second container including hydrogen peroxide. At the polishing location, a preselected amount of the CMP precursor and a selected amount of hydrogen peroxide are combined at the time of polishing to give a CMP slurry of this invention.

The CMP slurry of the present invention does not significantly increase the silicon dioxide polishing rate. However, the CMP slurry of this invention polishes copper,

titanium, titanium nitride, tantalum, and tantalum nitride layers at good rates under controllable conditions. Thus, the CMP slurry of this invention is effective in controlling polishing selectivities of titanium, copper, and titanium nitride. The polishing slurry of the present invention may be used during the various stages of semiconductor integrated circuit manufacture to provide effective polishing at desired polishing rates while minimizing surface imperfections and defects.

### EXAMPLES

We have discovered that a CMP slurry including at least one oxidizer, a complexing agent and a film forming agent is capable of polishing multiple metal layers comprising copper alloys, titanium, and titanium nitride at high rates while exhibiting an acceptable low polishing rate towards dielectric layers.

The following examples illustrate preferred embodiments of this invention as well as preferred methods for using compositions of this invention.

#### EXAMPLE 1

Electrochemical tests are used to evaluate CMP mechanisms and to provide guidance in selection of slurry components. The electrochemical cell used was developed in the IBM Laboratories and is described in V. Brusic et al., *Corrosion And Inhibition Of Thin Line Conductors In VLSI Structures*, IBM J R&D, 37, 173 (1993), incorporated herein by reference. The electrochemical cell allows for the evaluation of the electrode potential and the metal dissolution rate of a substrate, with and without surface abrasion. The method uses a PAR model 273 potentiostat with PAR corrosion software.

Figure 1 illustrates processes governing the dissolution of copper in the presence of an oxidizer, i.e., 4 weight % ammonium persulfate with either glycine (1 & 2) or ammonium oxalate (3 & 4), both present in the amount of one percent by weight at pH 5.1. In both cases the anodic Tafel slope is quite low, and the difference between the potentiodynamic polarization curves with and without abrasion is very small. The electrochemical cell results indicate that the Cu surface is not covered by an oxide film. However, copper dissolution is

at least twenty times slower in the presence of ammonium oxalate. In a comparison to glycine, oxalate is a more effective inhibitor to copper dissolution. There is also a persistent difference in the corrosion potentials, with the potential in the ammonium oxalate being consistently lower than the potential measured in glycine, indicating that a preferential dissolution process would lead to  $\text{Cu}^+$  ions while with glycine,  $\text{Cu}^{++}$  ion formation is possible.

At higher pHs, oxalate still adsorbs at the copper surface, but ammonium oxalate also acts to increase the copper dissolution rate through formation of  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_x^+$  and  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_x^{++}$  complexes. Figure 2 shows the dissolution and passivation of copper in 11%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (curve 1, after surface abrasion), the same oxidizer with 1 weight % glycine (curve 2) and the same oxidizer with 1% ammonium oxalate (curve 3). Corrosion potential is lowest in the presence of ammonium oxalate. Although in ammonium oxalate the copper dissolution is enhanced in a comparison to peroxide alone, reaching about 200 nm/min during abrasion, the surface repassivation does occur, leading to the dissolution rate after abrasion of only 5.5 nm/min. The additions of small amounts of BTA assure that the passivation should occur promptly, with Cu-BTA providing an additional factor in copper dissolution control. In contrast, copper dissolution in glycine is the same with and without abrasion, reaching the uncontrollable values of over 300 nm/min without surface repassivation.

#### EXAMPLE 2

Cu and Ti wafers were polished with a CMP slurry using a Strasbaugh polisher at 3 psi down force, 45 rpm table speed, and 50 rpm spindle speed. The CMP slurry was formulated to vary the concentration of hydrogen peroxide, ammonium oxalate, benzotriazole and wetting agent as shown in Table 1. Cu and Ti removal rates were measured. Several rates for prior art slurries including hydrogen peroxide and glycine were also determined and reported in Table 2. All slurries contained alumina abrasive, with 5% solids. The wetting agent used was TRITON® DF16 manufactured by Union Carbide Chemicals & Plastics Co., Danbury, Connecticut.



Table 1 Polishing rates of Cu and Ti in peroxide slurries

Peroxide (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Ammonium Oxalate	BTA	Wetting Agent	Cu Rate nm/min	Ti Rate nm/min
7%	0%	0	50 ppm	21.7	80.6
7%	0.5%	0	50 ppm	278	30.7
11%	0.5%	0	10 ppm	251.7	25.4
11%	1.0%	0	10 ppm	402.9	80.4
9%	1.0%	0.04%	30 ppm	170.7	94.1
7%	1.5%	0.08%	10 ppm	304.7	108.6

Table 2

Peroxide (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Glycine	BTA	Wetting Agent	Cu Rate nm/min	Ti Rate nm/min
11%	0.1%	0	0	52.8	101.4
8%	1.1%	0	25 ppm	493.7	75.6
11%	2.1%	0	0	778.3	53.4

The results of the CMP polishing tests set forth in Tables 1 and 2 show that CMP slurries of this invention are capable of achieving preferred copper and titanium polishing rates and selectivities including a Cu rate of at least 100 nm/min and a [Cu:Ti] selectivity of at most 4:1.

### EXAMPLE 3

The reproducibility of Cu removal rates and within wafer non-uniformity (WIWNU) results for a CMP slurry containing 11.0 weight hydrogen peroxide, 1.5% ammonium oxalate, 0.04% BTA, 50 ppm of TRITON<sup>®</sup> DF-16 surfactant manufactured by Union Carbide, and 5% alumina abrasive was evaluated in this Example. The CMP slurry was applied successively to copper wafers on a Strasbaugh polisher, using Rodel 1158 buffed pad with DF 200 insert, a 4 psi down force, a table speed of 50 rpm, and a spindle speed of 50 rpm.

The experimental results, plotted in Figure 3 demonstrate that the slurry polishing performance is quite consistent and shows good wafer to wafer uniformity.

## EXAMPLE 4

This Example compares the effectiveness of urea hydrogen peroxide and hydrogen peroxide as useful CMP oxidizers. Specifically, this Example compares the stability over time of the two oxidizers.

Two slurries having the following compositions were prepared in an aqueous medium (deionized water). Each slurry was prepared using SEMI-SPERSE® W-A335 alumina dispersion and diluted to 5 weight percent alumina with deionized water.

Slurry A: 5% alumina, 3% hydrogen peroxide [HP], 3% succinic acid, original pH = 3.50.

Slurry B: 5% alumina, 8.5% urea-hydrogen peroxide [UHP] (which corresponds to about 3.0 weight percent aqueous  $H_2O_2$ ), 3% succinic acid, original pH = 3.55.

Slurries A and B were allowed to stand at room temperature, over a seven week period. Samples of slurry A and B were periodically analyzed for pH and titrated with potassium permanganate in acid solution to determine percentage of active peroxide. The results are reported in Table 3 below.

Table 3 - Stability Study of Slurries A and B

	Active $H_2O_2$ %		pH	
	Slurry A	Slurry B	Slurry A	Slurry B
	HP	UHP	HP	UHP
0 weeks	3.35	3.28	3.50	3.55
1 weeks		3.30		3.48
2 weeks	2.85		3.62	
3 weeks		3.24		3.52
5 weeks		3.12		3.49
7 weeks	1.82		3.54	
Average change/week	-0.22	-0.03	0.006	-0.012

The test results indicate that the active peroxide in the slurry including hydrogen peroxide degrades at a much faster rate than the slurry including urea hydrogen peroxide. The pH stability of both slurries are similar.

A most preferred oxidizer is urea hydrogen peroxide. The urea hydrogen peroxide may be present in the overall chemical mechanical polishing slurry in an amount ranging from about 1.5 to about 30.0 weight percent. It is preferred that urea hydrogen peroxide is present in the slurry in an amount ranging from about 3.0 to about 17.0 weight percent and most preferably from about 5.0 to about 12.0 weight percent.

#### EXAMPLE 5

The effectiveness of polishing slurries comprising urea hydrogen peroxide to polish Cu and Ti wafers was evaluated in this Example. The slurries described in Table 4 below were applied to Cu and Ti wafers on a IPEC 472 polisher using a IC1000/SUBA IV pad stack manufactured by Rodel, Inc. at 5 psi down force, a table speed of 50 rpm, and a spindle speed of 60 rpm. Each slurry included 5.0 wt % alumina abrasive. The wetting agent used was TRITON® DF-16.

The Cu and Ti polishing rates are reported in Table 4.

Table 4: Polishing rates of Cu and Ti in urea-peroxide slurries

Urea-peroxide	Ammonium oxalate	BTA	Wetting agent	Cu rate nm/min	Ti rate nm/min
5.65%	0%	0%	0%	9.5	260.7
5.65%	1%	0%	50 ppm	796.3	249.4
5.65%	1%	0.08%	50 ppm	673.5	271.0

The polishing results indicate that CMP slurries of this invention are capable of achieving preferred Cu and Ti polishing rates of over 500nm/min and a Cu:Ti selectivity ratio of less than 2.5.

#### EXAMPLE 6

This example evaluated the effectiveness of CMP polishing slurries comprising a polishing slurry precursor and hydrogen peroxide copper polishing. The slurries described in Table 5, below, were prepared by combining an aqueous dispersion of a CMP slurry

precursor consisting of 5 wt % alumina, urea, ammonium oxalate, BTA, and wetting agent (TRITON®DF-16) with a 30 wt % solution of  $H_2O_2$ . The resulting CMP slurries were applied to Cu wafers on a IPEC 472 polisher using a IC1000/SUBA 500 pad stack manufactured by Rodel, Inc., at 5 psi down force, a table speed of 40 rpm and a spindle speed of 60 rpm. The Cu polishing rates are reported in Table 5, below.

Table 5

Urea	Ammonium Oxalate	BTA	Wetting agent	Hydrogen peroxide (30%)	Cu rate nm/min
0%	1%	0.08%	50 ppm	6.67%	572.7
3.65%	1%	0.08%	50 ppm	6.67%	508.3
7.3%	1%	0.08%	50 ppm	6.67%	506.5

Results indicate that CMP slurries of this invention are capable of achieving preferred Cu (and Ti) polishing rates of over 500 nm/min and Cu:Ti selectivity ratio of less than 2.5. Useful slurries may be prepared either with a solid urea-peroxide as an oxidizer as shown in Table 4 of Example 5 or by combining liquid hydrogen peroxide (packaged as 30% solution), with a CMP slurry precursor comprising solid urea as shown in Table 5.

## EXAMPLE 7

This example evaluated the effectiveness of CMP polishing slurries comprising tartaric acid and ammonium oxalate on copper, tantalum, and PTEOS polishing. Two slurries were prepared by combining ingredients to give a CMP slurry including 3 wt% alumina 3.65 wt% urea, 2.0 wt% hydrogen peroxide, 50 ppm Triton DF-16 surfactant, and 0.04 wt% benzotriazole. Slurry 1 included 1.0 wt% ammonium oxalate while slurry 2 included 3.0 wt% tartaric acid. The pH of the ammonium oxalate containing slurry was naturally 7.5, the pH of the tartaric acid containing slurry was adjusted to 7.5 by the addition of ammonium hydroxide to the slurry.

Both CMP slurries were applied to Cu, Ta, and PETOS wafers on a IPEC 472 polisher using a IC1000/SUBA 500 pad stack manufactured by Rodel, Inc., at 3 psi down

force, a 2 psi back pressure, a table speed of 55 rpm and a spindle speed of 30 rpm. The polishing rates are reported in Table 6, below.

TABLE 6

Slurry	Cu Removal Rate (Å/min)	Ta Removal Rate (Å/min)	PTEOS Removal Rate - (Å/min)
1	4485	345	80
2	3746	208	67

The polishing rates of the tartaric acid containing polishing slurry are slightly lower than the rates of the ammonium oxalate containing slurry. However, the tartaric acid containing CMP slurry is more passivating than the ammonium oxalate containing slurry thereby providing stronger corrosion control.

## EXAMPLE 8

Corrosion rate of Cu using five different slurries was evaluated electrochemically according to the method of Example I. All five slurries contained 5% dispersed alumina, 2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3.65% urea and 50 ppm Triton DF-16 surfactant. The complexing agent, the presence or absence of an inhibitor and the slurry pH are listed in the Table 7, along with the measured corrosion rates.

TABLE 7

Slurry	complexing agent	BTA	pH	Corrosion rate A/min
1	1% amm.oxalate	0%	7.5 (natural)	48
2	1% amm.oxalate	0.4%	7.5 (natural)	1.54
3	1% tartaric acid	0%	7.5 (w/NH <sub>4</sub> OH)	20
4	1% tartaric acid	0.4%	7.5 (w/NH <sub>4</sub> OH)	0.6
5	1% tartaric acid	0.4%	7.5 (w/TMAH)	0.5

The corrosion data indicates that tartaric acid lowers the Cu corrosion rate in an comparison with ammonium oxalate. The corrosion rate is further reduced in the presence of tetra alkyl ammonium hydroxide.

What we claim is.

## 4. Claims

1. A CMP slurry precursor composition comprising urea and at least one metal oxide abrasive.
2. The composition of claim 1, further including a film forming agent.
3. The composition of claims 1 or 2, further including a complexing agent.
4. The composition of claims 1-3, wherein said composition comprises from about 2.0 weight percent to about 24.0 weight percent urea and from about 1.0 to about 15.0 weight percent of an alumina abrasive.
5. The composition of claim 4, wherein said composition further comprises from about 0.5 to about 3.0 weight percent ammonium oxalate; and from about 0.01 to about 0.2 weight percent benzotriazole; and from about 0.001 to about 0.1 weight percent of a surfactant.
6. The composition of claim 4, wherein said composition further comprises from about 0.5 to about 5.0 weight percent tartaric acid and from about 0.1 to about 0.2 weight percent benzotriazole.
7. The composition of claims 1-4 or 6, wherein the composition has a pH from about 5 to about 8.
8. The composition of claims 1-4 or 6-7, wherein the composition further includes from about 0.001 to about 0.1 weight percent of a surfactant.

9. A chemical mechanical polishing slurry composition comprising:  
an abrasive;  
at least one oxidizer;  
a complexing agent; and  
a film forming agent.
10. A chemical mechanical polishing slurry composition comprising:  
an abrasive;  
urea hydrogen peroxide;  
a complexing agent; and  
a film forming agent.
11. The composition of claims 3-10, wherein the complexing agent is selected from the group of compounds including citric acid, lactic acid, tartaric acid, succinic acid, oxalic acids, amino acids and salts thereof.
12. The composition of claims 3-11, wherein the complexing agent is ammonium oxalate.
13. The composition of claims 12, wherein the ammonium oxalate is present in an amount ranging from 0.5 to about 3.0 weight percent.
14. A chemical mechanical polishing slurry composition comprising:  
an abrasive;  
urea hydrogen peroxide;  
tartaric acid; and  
a film forming agent.
15. The composition of claim 14, wherein the tartaric acid is present in an amount ranging from about 0.5 to about 5.0 weight percent.



16. The composition of claims 2-15, wherein the film forming agent is benzotriazole.
17. The composition of claim 16, wherein the benzotriazole is present in an amount between 0.01 to about 0.1 weight percent.
18. The composition of claim 9, wherein the oxidizer is a compound that forms hydroxyl radicals upon reduction.
19. The composition of claims 9 or 18, wherein the oxidizer is selected from the group consisting of hydrogen peroxide, urea hydrogen peroxide and combinations thereof.
20. The composition of claims 9-19, wherein the oxidizer is hydrogen peroxide or urea hydrogen peroxide present in an amount ranging from about 0.3 to about 12 weight percent.
21. The composition of claims 9-20, wherein the abrasive is at least one metal oxide.
22. The composition of claims 1-21, wherein the metal oxide abrasive is selected from the group including alumina, ceria, germania, silica, titania, zirconia, and mixtures thereof.
23. The composition of claims 1-22, wherein the abrasive is an aqueous dispersion of a metal oxide.
24. The composition of claims 1-23, wherein the metal oxide abrasive consists of metal oxide aggregates having a size distribution less than about 1.0 micron and a mean aggregate diameter less than about 0.4 micron.

25. The composition of claims 1-23, wherein the metal oxide abrasive consists of discrete, individual metal oxide spheres having a primary particle diameter less than 0.400 micron and a surface area ranging from about 10 m<sup>2</sup>/g to about 250 m<sup>2</sup>/g.
26. The composition of claims 1-25, wherein the abrasive has a surface area ranging from about 5 m<sup>2</sup>/g to about 430 m<sup>2</sup>/g.
27. The composition of claim 26, wherein the abrasive has a surface area of from about 30 m<sup>2</sup>/g to about 170 m<sup>2</sup>/g.
28. The composition of claims 1-27, wherein the abrasive is selected from the group consisting of precipitated abrasives or fumed abrasives.
29. The composition of claims 1-28, wherein the composition has a pH of from about 2 to about 12.
30. The composition of claim 29, wherein the composition has a pH of from about 4 to about 9.
31. The composition of claim 30, wherein the composition has a pH of from about 5 to about 8.
32. A chemical mechanical polishing slurry composition comprising:  
an abrasive;  
an oxidizing agent selected from the group consisting of hydrogen peroxide, urea hydrogen peroxide, and mixtures thereof;  
ammonium oxalate; and  
benzotriazole.

33. The composition of claim 32, wherein the composition comprises:  
from about 1.0 to about 15.0 weight percent of an metal oxide abrasive;  
from about 0.3 to about 12.0 weight percent hydrogen peroxide or urea  
hydrogen peroxide;  
from about 0.5 to about 3.0 weight percent ammonium oxalate; and  
benzotriazole.
34. The composition of claims 32 or 33, wherein the benzotriazole is present in  
an amount ranging from about 0.01 to about 0.2 weight percent.
35. The composition of claims 32-34, wherein the abrasive is alumina.
36. A chemical mechanical polishing slurry composition comprising:  
an abrasive;  
urea hydrogen peroxide;  
from about 0.5 to about 3.0 weight percent ammonium oxalate; and  
from about 0.01 to about 0.2 weight percent benzotriazole.
37. The composition of claim 36, wherein said composition includes from about  
1.0 to about 15.0 weight percent of an alumina abrasive and from about 0.3  
to about 12.0 weight percent urea hydrogen peroxide.
38. A chemical mechanical polishing slurry composition comprising:  
from about 1.0 to about 15.0 weight percent of an alumina abrasive;  
from about 0.3 to about 12.0 weight percent urea hydrogen peroxide;  
from about 0.5 to about 3.0 weight percent a tartaric acid; and  
from about 0.01 to about 0.2 weight percent benzotriazole, the composition  
having a pH of from about 4.0 and 9.0.
39. The composition of claims 1-4, 6-7 or 9-38, which further includes at least  
one surfactant.

40. A method for polishing a substrate including at least one metal layer comprising the steps of:
- (a) admixing the composition of claims 1-8 or 21-28 and deionized water to form a chemical mechanical polishing slurry precursor composition;
  - (b) admixing the precursor composition of step (a) with hydrogen peroxide to form a chemical mechanical polishing slurry composition;
  - (c) applying the chemical mechanical polishing slurry composition of step (b) to the substrate; and
  - (d) removing at least a portion of the metal layer from the substrate by bringing a pad into contact with the substrate and moving the pad in relation to the substrate.
41. The method of claim 40, wherein the hydrogen peroxide of step (b) is admixed with the precursor composition of step (a) at a ratio from about 0.75 moles of urea to 1 mole of hydrogen peroxide to about 2 moles of urea to about 1.0 moles of hydrogen peroxide.
42. A method for polishing a substrate comprising the steps of:
- (a) applying the chemical mechanical polishing slurry composition of claims 9-39 to the substrate; and
  - (b) removing at least a portion of the metal layer from the substrate by bringing a pad into contact with the substrate and moving the pad in relation to the substrate.
43. The method of claims 40-42, wherein the substrate includes a copper alloy containing layer.
44. The method of claim 40-43, wherein the substrate further includes a titanium and titanium nitride layer wherein at least a portion of the titanium and titanium nitride layer is removed.

45. The method of claims 40-44, wherein the chemical mechanical polishing slurry composition is applied to the pad before the pad is placed into contact with the substrate.
46. A chemical mechanical polishing composition multi-package system comprising:
  - (a) a first container comprising the composition of claims 1-8 or 21-28;
  - (b) a second container comprising hydrogen peroxide.
47. A chemical mechanical polishing composition multi-package system comprising:
  - (a) a first container including a film forming agent and a complexing agent;
  - (b) a second container comprising an oxidizing agent; and
  - (c) an abrasive located in a container selected from the group consisting of the first container, the second container, or a third container.

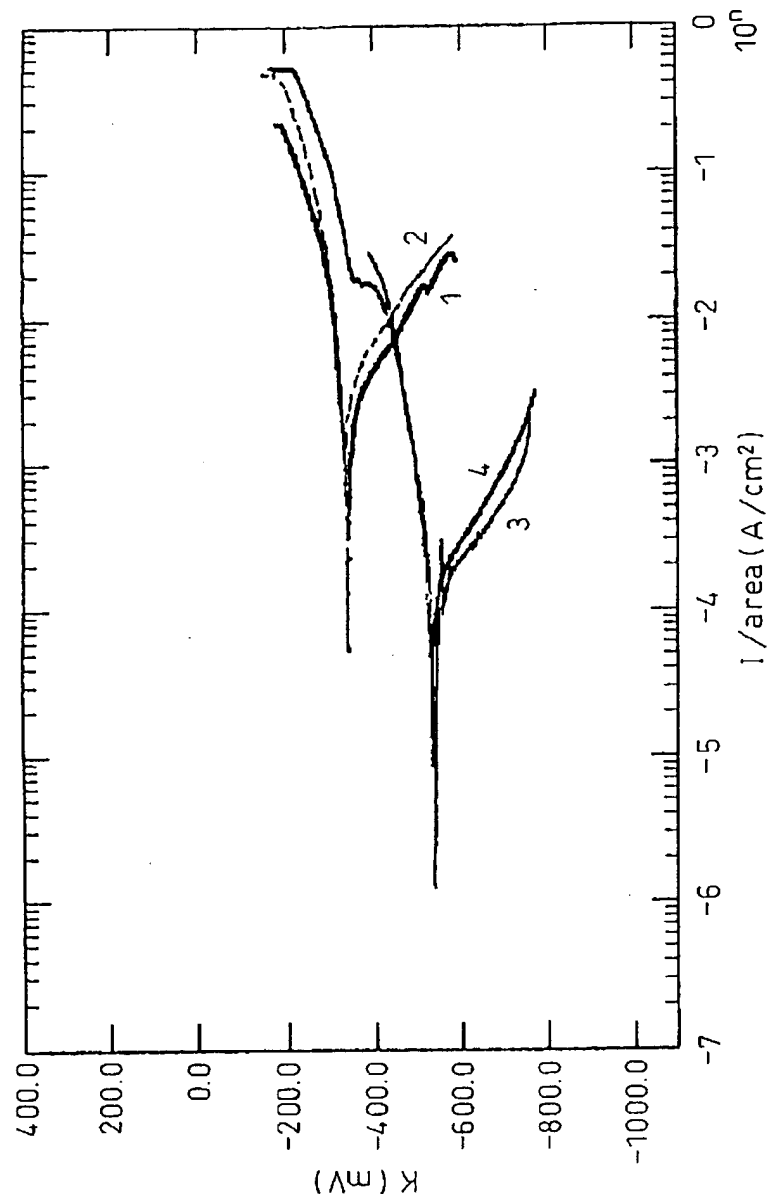


FIGURE 1

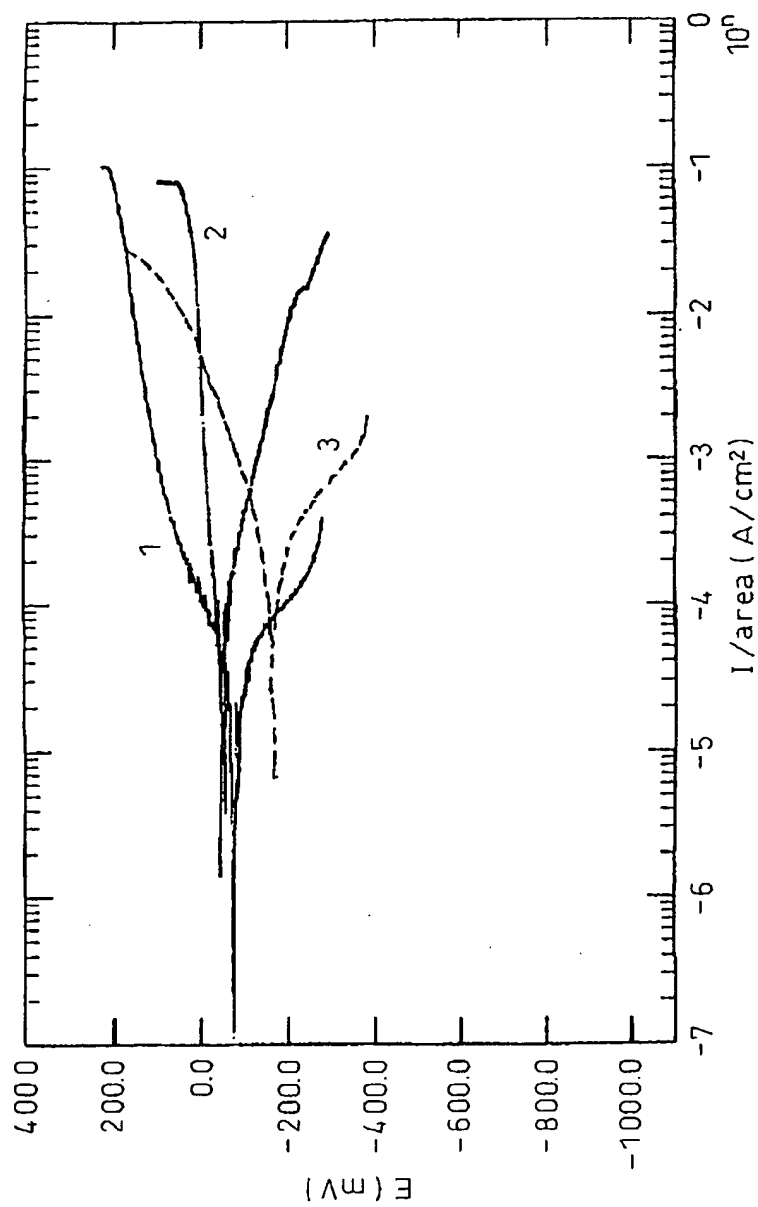
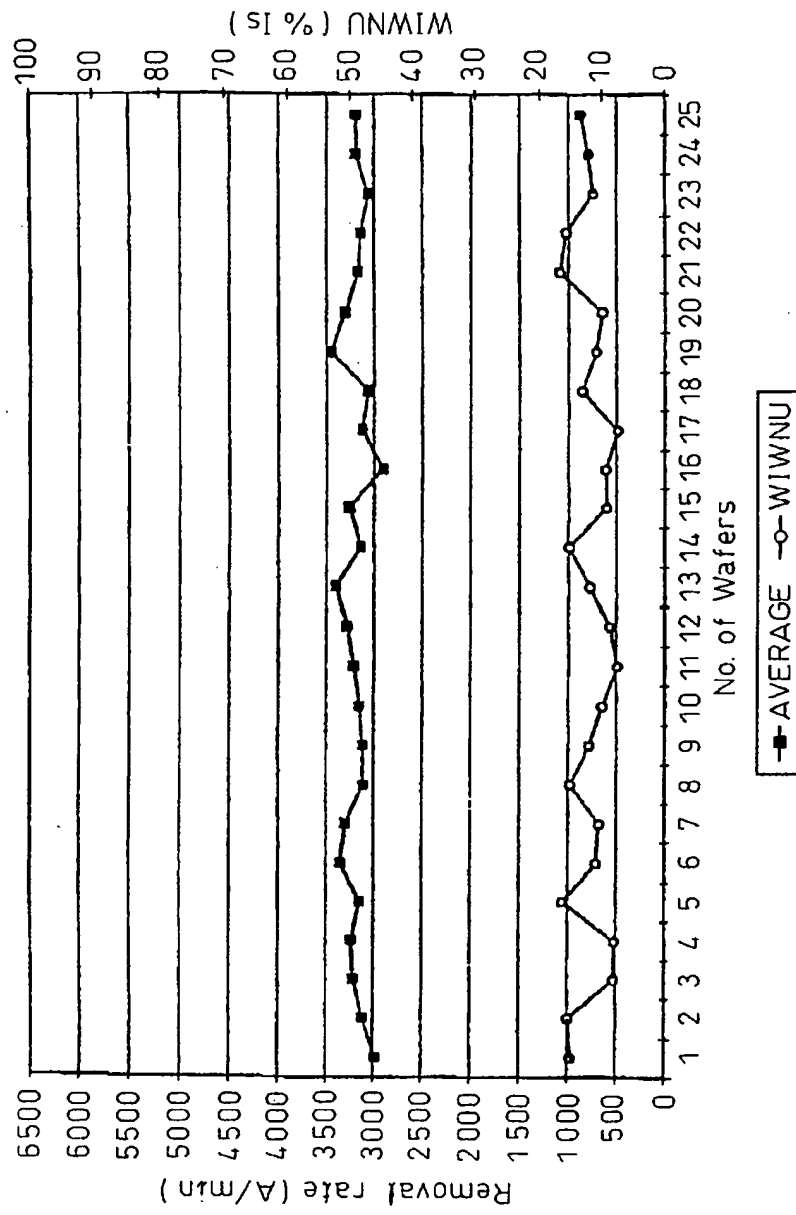
**FIGURE 2**

FIGURE 3





## 1. Abstract

A chemical mechanical polishing slurry comprising a film forming agent, an oxidizer such as urea hydrogen peroxide, a complexing agent such as ammonium oxalate or tartaric acid, an abrasive, and an optional surfactant. Also disclose is a method for using the chemical mechanical polishing slurry-composition to remove copper alloy, titanium, and titanium nitride containing layers from a substrate.

## 2. Representative Drawing

Fig. 1

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成17年4月7日(2005.4.7)

【公開番号】特開平11-21546  
 【公開日】平成11年1月26日(1999.1.26)  
 【出願番号】特願平9-338809  
 【国際特許分類第7版】

C 0 9 K 3/14  
 C 0 9 K 13/06  
 H 0 1 L 21/304

【F I】

C 0 9 K 3/14 5 5 0 D  
 C 0 9 K 3/14 5 5 0 M  
 C 0 9 K 3/14 5 5 0 Z  
 C 0 9 K 13/06 1 0 1  
 H 0 1 L 21/304 6 2 2 D

【手続補正書】  
 【提出日】平成16年5月25日(2004.5.25)  
 【手続補正1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】特許請求の範囲  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【特許請求の範囲】  
 【請求項1】

(a)研磨材、  
 (b)0.3～15.0重量%の酸化剤、  
 (c)1.0～3.0重量%の少なくとも1種の錯生成剤、及び  
 (d)0.08～1.0重量%の少なくとも1種の膜生成剤  
 を含む化学的・機械的研磨用スラリー。

【請求項2】  
 前記研磨材が $30\text{m}^2/\text{g}$ ～ $170\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する、請求項1記載の化学的・機械的研磨用スラリー。

【請求項3】  
 4～9のpHを有する、請求項1記載の化学的・機械的研磨用スラリー。

【請求項4】  
 前記錯生成剤が、クエン酸、乳酸、酒石酸、コハク酸、酢酸、シュウ酸、アミノ酸、及びこれらの塩、並びにこれらの混合物からなる群より選択される、請求項1記載の化学的・機械的研磨用スラリー。

【請求項5】  
 水酸化アンモニウム、アンモニウム塩、及びこれらの混合物からなる群より選択される化合物をさらに含む、請求項1記載の化学的・機械的研磨用スラリー。

【請求項6】  
 少なくとも1つの金属層を含む基材を研磨する方法であって、  
 (a)請求項1～5のいずれか1項に記載の化学的・機械的研磨用スラリーを基材に塗布すること、  
 (b)パッドを基材に接触させ、基材に対してパッドを動かすことによって基材から金属層の少なくとも一部を除去すること

の工程を含む方法。

【請求項 7】

(a)膜生成剤と錯生成剤を含む第 1 の容器、

(b)酸化剤を含む第 2 の容器、及び

(c)第 1 の容器、第 2 の容器、及び第 3 の容器からなる群より選択される容器に入れた研磨材

を含む化学的・機械的研磨用スラリーの多数パッケージ。

【請求項 8】

前記研磨材が第 3 の容器に入れられている、請求項 7 記載の化学的・機械的研磨用スラリーの多数パッケージ。

【請求項 9】

前記酸化剤が過酸化水素である、請求項 7 記載の化学的・機械的研磨用スラリーの多数パッケージ。